Zur Kenntniss

der

Hexahydroanthranilsäure

und über

Hexahydroorthophenylendiamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Benj. S. Bull. M.A., B.Sc., A.I.C.

aus Christchurch, New Zealand.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1896.

Zur Kenntniss

der

Hexahydroanthranilsäure

und über

Hexahydroorthophenylendiamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Benj. S. Bull. M.A., B.Sc., A.I.C.

aus Christchurch, New Zealand.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1896.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534911_0079

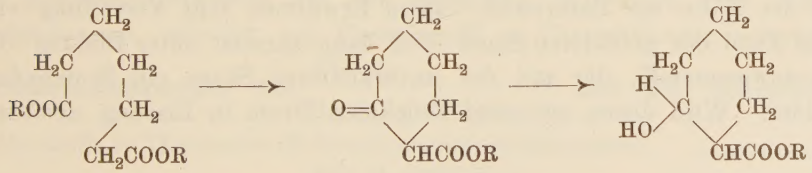
Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Einhorn, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrath Prof. Dr. A. v. Baeyer für das freundliche Interesse, welches derselbe stets meinen Arbeiten entgegenbrachte, auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

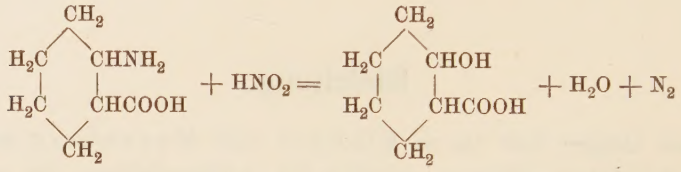
Vor einiger Zeit ist es Einhorn und Meyenberg gelungen, einige Amidobenzoësäuren, nämlich die Anthranilsäure, die p-Amidobenzoësäure und die p-Dimethylamidobenzoësäure in ihre Hexahydroverbindungen überzuführen.[1]) Der Reductionsprozess, der in allen Fällen unter Anwendung von Natrium und Amylalkohol ausgeführt wurde, verläuft bei der Anthranilsäure am besten und liefert über 40 % der Theorie an Hexahydroanthranilsäure. Da über Hexahydroamidobenzoësäuren eingehende Untersuchungen noch nicht vorliegen, so erschien es mir interessant, eine dieser Säuren näher zu studiren, um insbesondere auch ihre Verhältnisse zu den Amidosäuren der aliphatischen und aromatischen Reihe festzustellen. Hierzu eignet sich zur Zeit die Hexahydroanthranilsäure am besten. Das Studium derselben, welches Einhorn und Meyenberg schon begonnen hatten,[2]) habe ich in dieser Arbeit fortgesetzt und nach verschiedenen Richtungen hin erweitert.

Durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexahydroanthranilsäure entsteht nach Einhorn und Meyenberg[3]) Hexahydrosalicylsäure, die Dieckmann gleichzeitig bei der Reduction des β-Ketohexamethylencarbonsäureester, welcher bei der Einwirkung von Natrium auf Pimelinsäureester leicht entsteht, erhalten hat,[4])



1) Ber. 27, 2470. Meyenberg, Inaug.-Dissertation, München 1894.
2) Ibid.
3) Ibid.
4) Ber. 27, 2475.

Da die Pimelinsäure nach Arbeiten von Einhorn und seinen Mitarbeitern[1]) jetzt durch Reduction der Salicylsäure mit Natrium in amylalkoholischer Lösung leicht zugänglich geworden ist, so erscheint es zweckmässiger, die Hexahydrosalicylsäure aus der Pimelinsäure, als aus Hexahydroanthranilsäure darzustellen, besonders da der zuletzt erwähnte, nach der Gleichung:



verlaufende Process sich nicht glatt vollzieht und die Ausbeute an Hexahydrosalicylsäure nur ein Drittel der Theorie beträgt. Aus diesem Grunde sind in der vorliegenden Arbeit vorwiegend die stickstoffhaltigen Derivate der Hexahydroanthranilsäure studirt worden. Zwar diente als Ausgangsmaterial ausschliesslich der Hexahydroanthranilsäureäthylester, welchen Einhorn und Meyenberg schon früher dargestellt haben.[2]) Dieser Ester, eine wasserhelle, basisch-riechende, etwas dickliche Flüssigkeit, wird an der Luft leicht verseift und es entsteht eine weisse, krystallinische Masse, nämlich Hexahydroanthranilsäure. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck spaltet der Ester, besonders wenn er etwas feucht ist, Ammoniakgas ab und es bildet sich ein Tetrahydrobenzoësäureester, welcher vielleicht der Ester der Δ_2-Säure ist.[3]) Diese Reaktion ist analog derjenigen, die beim Schmelzen von β-Amidopropionsäure stattfindet, wobei die letztere in Ammoniak und Acrylsäure zerfällt.[4])

$$NH_2CH_2CH_2COOH = NH_3 + CH_2 = CH—COOH$$

Der Hexahydroanthranilsäureester gibt beim Behandeln mit Brom in der Kälte ein Perbromid. Beim Erwärmen tritt Verseifung ein. Ein Theil der gebildeten Säure wird dann zersetzt unter Bildung von Bromwasserstoff, der mit der unveränderten Säure ein Bromhydrat bildet. Wird dieses mit zwei Molekülen Brom in Eisessig erwärmt,

---

1) Einhorn und Lumsden Ber. 27, 331. Lumsden, Inaug.-Dissertation, München 1895, S. 32.

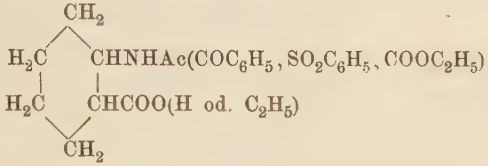
2) Ber. 27, 2469.

3) Ibid. 2471.

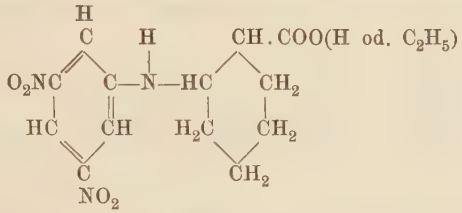
4) Mulder, Ber. 9, 1904.

so bleibt es unverändert, während es bei längerem Erwärmen mit sechs Molekülen Brom im Einschmelzrohr vollständig dehydrirt wird.

Wie zu erwarten, erwies sich die Amidogruppe der Hexahydroanthranilsäure und ihres Ester als sehr reactionsfähig. Bei der Einwirkung von Säurechloriden, z. B. Benzoylchlorid, Benzolsulfonchlorid und Chlorameisenäthylester, entstehen die entsprechenden Acylverbindungen.



Gegen die Hexahydroanthranilsäure und ihren Ester verhält sich α-Dinitromonochlorbenzol wie ein Säurechlorid. Mit denselben liefert es o-p-Dinitrophenylhexahydrophenylaminoorthocarbonsäure und deren Ester; Substanzen, welche also hydrirte Diphenylaminderivate darstellen.



Die Säure ist besonders charakteristisch und ihre Eigenschaften stimmen mit denjenigen der o-p-Dinitrophenylphenylaminorthocarbonsäure, welche Jourdan[1]) aus Anthranilsäure schon dargestellt hat, ungefähr überein.

Bei der Einwirkung von Phenylsenföl und Schwefelkohlenstoff auf m-Amidobenzoesäure sind zwei Sulfoharnstoffe dargestellt worden,[2]) die entsprechenden Verbindungen der Orthoreihe fehlen bisher noch in der Litteratur. Der Hexahydroanthranilsäureester liefert ähnlich der m-Amidobenzoësäure mit den genannten Reagentien zwei neue Verbindungen, nämlich mit Phenylsenföl o-Phenylthiouraminohexahydrobenzoësäureester $CS\langle^{NHC_6H_5}_{NH.C_6H_{10}COOC_2H_5(o)}$ und mit Schwefelkohlenstoff o-Thioharnstoff-Ibenahydrobenzoësäureester

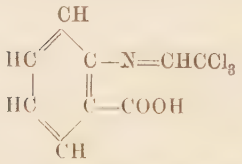
$$CS\langle^{NHC_6H_{10}COOC_2H_5(o)}_{NHC_6H_{10}COOC_2H_5(o)}$$

1) Ber. 18, 1448.

2) Aschau, Ber. 17, 428; Merz und Werth, Ber. 3, 812.

Auch die Hexahydroanthranilsäure reagirt mit Phenylsenföl, aber unter Entwickelung von Kohlensäure. Es entstehen dabei zwei amorphe Substanzen, die nicht in reinem Zustande erhalten werden können.

In neuester Zeit haben St. Niementowski und B. Orzechowski[1]) aus Chloral- und Anthranilsäure eine unbeständige Verbindung, Trichloräthylidenanthranilsäure

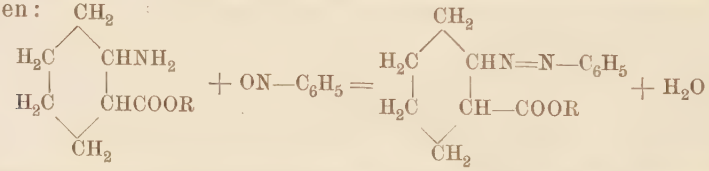


dargestellt, die durch Kochen mit Wasser zerfällt. Um ein analoges Derivat der Hexahydroanthranilsäure zu erhalten, liess ich Chloral sowohl auf die Hexahydrosäure als deren Ester einwirken, aber ohne Erfolg.

Anilin und andere primäre aromatische Basen reagiren mit Nitrosobenzol unter Bildung von Azoverbindungen im Sinne der Gleichung[2])

$$C_6H_5NO + H_2NR = C_6H_5N{:}NR + H_2O.$$

In derselben Weise hätte der Hexahydroanthranilsäureester mit Nitrosobenzol reagiren und den Phenylazohexahydrocarbonsäureester geben können:



Die Reaction verläuft jedoch anders und es bildet sich Azooxybenzol. Diese Reaction ist eigenthümlich, aber wenn wir in Betracht ziehen, was Bamberger bereits über die Einwirkung von Nitrosobenzol auf organische Basen berichtet hat, so erscheint die Entstehung dieser Verbindung nicht unerwartet. Er schreibt nämlich: „Häufig erweist sich Nitrosobenzol gegenüber organischen Basen als Oxydationsmittel, indem es zu Phenylhydroxylamin und Azooxybenzol reducirt wird.“[3])

Nachdem die Reactionsfähigkeit der Amidogruppe der Hexahydroanthranilsäure und ihres Ester genügend untersucht worden war, ging ich dazu über, das Verhalten der Carboxylgruppe derselben zu studiren, und hierbei fiel mir zunächst auf, dass sich die Hexahydroanthranilsäure leichter esterificiren lässt, als die Anthranilsäure. Nach dreistündigem Durchleiten von Salzsäuregas durch ihre alkoholische

---

1) Ber. 28, 2813.

2) Ber. 26, 483 und Bamberger, Vierteljahrsschrift der Naturforsch. Gesellschaft. Zürich. Jahrgang XLI 1896 S. 183. Ueber β-Alphylhydroxylamine und Alphylnitrosokörper.

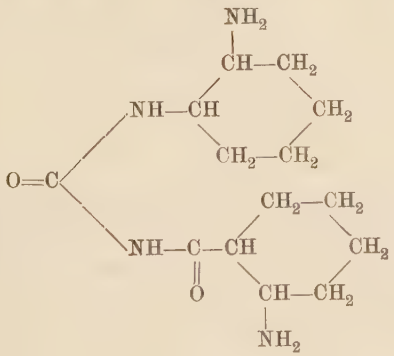
3) Ber. 29, 103.

Lösung wird die Hexahydroanthranilsäure vollständig esterificirt. Hingegen ist bisher nichts darüber veröffentlicht worden, ob sich Anthranilsäure in der gleichen Weise esterificiren lässt. Ich fand, als ich bei gewöhnlicher Temperatur zwei Stunden Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Anthranilsäure einleitete, dass nur ihr salzsaures Salz entsteht und dass beim Esterificiren bei Siedetemperatur nur geringe Mengen Anthranilsäureesters gebildet werden.

Während der Anthranilsäureester beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr kein Säureamid liefert, gelingt es zumal unter Anwendung von methylalkoholischem Ammoniak ein Säureamid aus dem Hexahydroanthranilsäureester darzustellen. Allerdings beträgt die Ausbeute an Hexahydroanthranilsäureamid im günstigsten Fall nur 45 % der Theorie. Ein Theil des Esters kann aber wiedergewonnen werden; immerhin gehen 20—30 % in Tetrahydrobenzoësäureester über, und sind also für die eigentliche Reaction verloren.

Bekanntlich liefern Acetamid und andere Fettsäureamide, wenn sie nach Hofmanns elegantem Verfahren mit Kalium Hypobromit behandelt werden, Methylamin und seine Homologen.[1]) In analoger Weise hoffte man von Hexahydroanthranilsäureamid aus zum Hexahydroorthophenylendiamin zu gelangen.

Als man das bromwasserstoffsaure Salz des Hexahydroanthranilsäureamids oder das Amid selbst mit Kaliumhypobromit, Natriumhypochlorit oder Chlorkalk zur Reaction brachte, wurde statt des erwarteten Diamins eine in federartig-angeordneten Nadeln von salmiakähnlichem Typus prächtig krystallisirende Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_7H_{12}N_2O$ erhalten, welche sich bei der Molekularbestimmung als monomolecular erwies und daher nicht der Harnstoff

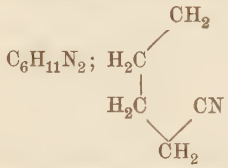


1) Ber. 14, 2725; Ber. 15, 407, 752 und 765.

von der empirischen Formel $C_{14}H_{26}N_4O_2$ sein konnte, der sich in analoger Weise hätte bilden können, wie Acetylmethylharnstoff bei der Hofmann'schen Reaction in Gegenwart von überschüssigem Acetamid entsteht:[1])

$$2CH_3CONH_2 + Br_2 = CO\begin{matrix}NHCH_3\\NHCOCH_3\end{matrix} + 2HBr$$

Die Verbindung ist selbstverständlich auch nicht das sauerstofffreie Nitril

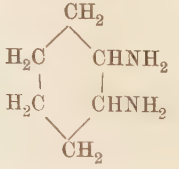


$C_6H_{11}N_2$;

das sich in analoger Weise hätte bilden können, wie z. B. Capronsäurenitril aus Aenanthylsäureamid entsteht.[2])

$$CH_3(CH_2)_4CH_2CONH_2 + 2KOH + 3KOBr = CH_3(CH_2)_4CN + 3H_2O + 3KBr + K_2CO_3$$

Bezüglich der Eigenschaften der Verbindung $C_7H_{12}N_2O$ ist hervorzuheben, dass sie unzersetzt sublimirt, ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung in der Wärme reducirt. In Pyridinlösung gibt sie nur eine Monobenzoylverbindung und bei der Einwirkung von salpetriger Säure liefert sie ein Mononitrosoderivat. Concentrirte Mineralsäuren lösen die Verbindung ohne Zersetzung in der Kälte leicht auf, verdünnte Säuren schwerer. Beim Erwärmen wird sie durch Säuren zerlegt, von concentrirter Salzsäure schon bei 40°. Hingegen ist sie den Alkalien gegenüber weit beständiger und wird von 25% NOH erst nach dreistündigem Kochen verändert. In beiden Fällen spaltet die Verbindung Kohlensäure ab und geht in quantitativer Ausbeute in das gesuchte Hexahydroorthophenylendiamin



über.

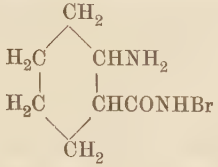
Vom theoretischen Standpunkt aus lässt sich eine Anzahl möglicher Formeln für das Zwischenprodukt $C_7H_{12}N_2O$ ableiten, aber alle Bemühungen, seine Constitution aufzuklären, haben bis jetzt nicht zum Ziele geführt.

---

1) Ber. 14, 2725.

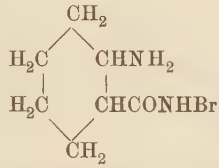
2) Hofmann, Ber. 15, 772.

Hofmann hat nachgewiesen, dass in der ersten Phase seiner Reaction Bromamide entstehen; dementsprechend könnte man annehmen, dass bei der Einwirkung von Kaliumhypobromit auf das Hexahydroanthranilsäureamid zunächst auch ein Bromamid von folgender Constitution

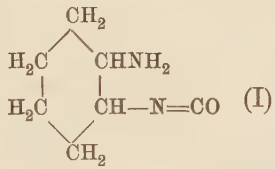


gebildet wird. Freilich ist es trotz meiner Bemühungen nicht gelungen, ein solches nachzuweisen. Das Amid reagirt mit Brom sehr heftig. Bringt man es damit in Chloroformlösung bei -10^0 zusammen, so zersetzt es sich unter Bromwasserstoffbildung schon theilweise und man erhält einen Niederschlag, der aus dem bromwasserstoffsauren Salz des Hexahydroanthranilsäureamids besteht. Dieses Salz löst sich in Brom auf. Beim Verweilen an der Luft verdunstet das überschüssige Brom und eine rothe unbeständige Verbindung hinterbleibt. Dieselbe liefert mit Kalilauge das Zwischenprodukt $C_7H_{12}N_2O$ und zersetzt sich beim Auflösen in kochendem Alkohol. Nach dem Abkühlen krystallisirt das unveränderte bromwasserstoffsaure Salz des Säureamids aus und Brom bleibt in Lösung.

Man kann sich vorstellen, dass das Bromamid

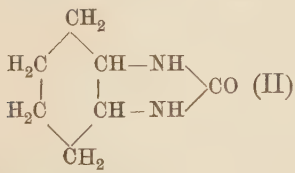


in der zweiten Phase der Reaction Bromwasserstoff abspaltet und durch Umlagerung des Atomcomplexes —CO=N in —N=CO in den Isocyansäureester

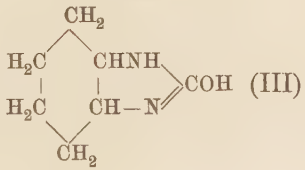


(I)

oder durch weitere Umlagerung in die Verbindung



(II) resp.



(III)

übergehen würde.

Ein solcher Reactionsverlauf wäre nicht ohne Analogie. Verschiebungen des Stickstoffatoms, welche der in Erwägung gezogenen Phase der besprochenen Reaction einigermassen ähnlich wären, sind von Curtius erst unlängst wieder beobachtet worden. Das Benzazid z. B. $C_6H_5CON_3$, in dem ein Stickstoffatom in directer Verbindung mit dem Carbonylkohlenstoff steht, wird in siedendem Wasser derart zersetzt, dass sich zwei Stickstoffatome abspalten, während das dritte mit dem Carbonyl den Platz tauscht und in directe Bindung mit einem Kernkohlenstoffatom tritt, wobei, indem sich Wassser an der Reaction betheiligt, Diphenylharnstoff gebildet wird:

$$C_6H_5CON_3 + H_2O = C_6H_5NHCOOH + N_2\ ^{1})$$
$$2C_6H_5NHCOOH = (C_6H_5NH)_2CO + CO_2 + H_2O$$

Weidel und Roither, welche die Einwirkung von unterbromigsaurem Kalium auf Amide zweibasischer Säuren studirt haben, erklären z. B. den Reactionsverlauf beim Succindiamid, wobei als Endprodukt der β-Lactylharnstoff $C_2H_4\begin{cases}CO-NH\\ |\\ NH-CO\end{cases}$ erhalten wird durch folgende Formeln:

$$C_2H_4\begin{cases}CONH_2\\ CONH_2\end{cases} \longrightarrow C_2H_4\begin{cases}CONH_2\\ CONKBr\end{cases} \longrightarrow C_2H_4\begin{cases}CONH_2\\ CO=N\end{cases}$$

$$C_2H_4\begin{cases}CONH_2\\ N=CO\end{cases} \longrightarrow C_2H_4\begin{cases}CO-NH\ ^{2})\\ |\\ NH-CO\end{cases}$$

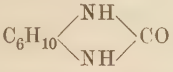
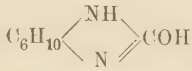
Neulich haben M. W. Van Dam, M. M. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[3]) die obige Annahme kritisirt. Sie halten für experimentell bewiesen, dass der Atomcomplex $\begin{matrix}K-N-R'\\ |\\ O=C-R\end{matrix}$ stabiler ist, wenn R′ ein positives Radical ist und suchen ihre Angaben durch Hinweis auf Beckmanns Untersuchung über die Umlagerung der Verbindung: $C_6H_5-\overset{\|}{\underset{N.Cl}{C}}-C_6H_5$ in die Verbindung $C_6H_5-\overset{\|}{\underset{N.C_6H_5}{C}}-Cl$ zu begründen.[4])

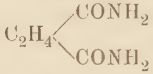
Aus diesem Grunde erklären sie die Bildung von β-Lactylharnstoff aus Succindiamid im Sinne folgender Formeln

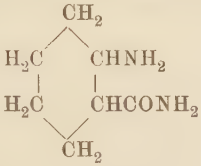
$$\begin{matrix}H-N-H\\ |\\ O=C-C_2H_4-CONH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{cases}K-N-Br\\ |\\ O=C-C_2H_4-CONH_2\end{cases} \longrightarrow \begin{cases}K-N-C_2H_4CONH_2\\ |\\ O=C-Br\end{cases}$$ oder

1) Jr. Pr. Chem. 53, 517. Ber. 29, 759. Chem. Zeit. 1896, 784.
2) Monats-Heft, Feb. 1896, 183.
3) Rec. Trav. Chem. des Pays Bas 1896, 101 ff.
4) Ber. 19, 988.

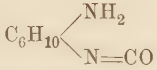
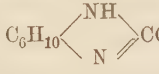
Für unsere Betrachtungen wäre es gleichgültig, welchen Reactionsverlauf man wählte — das Hexahydroanthranilsäureamid könnte auf die eine oder andere Weise

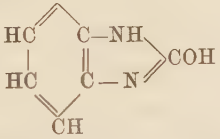
 II. resp.  III. liefern.

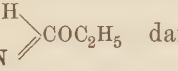
Die Annahme, dass eine Analogie zwischen der Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Succindiamid  und zwischen derjenigen auf Hexahydroanthranilsäureamid bestehe ist jedoch nicht einwandsfrei. Beide Amidogruppen im Succindiamid sind nämlich je in Verbindung mit einer Carboxylgruppe, während andererseits im Hexahydroanthranilsäureamid eine Amidogruppe direct mit einem Kernkohlenstoffatom verbunden ist. Meines Wissens ist bis jetzt die Einwirkung von KoBr auf eine dem Hexahydroanthranilsäureamid ähnliche Verbindung



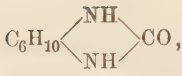
überhaupt noch nicht studirt worden.

Für das Zwischenprodukt ist die Formel I  jedoch ausgeschlossen, weil ein derartiger Isocyansäureester keine Nitrosoverbindung liefern dürfte, auch die Formel III  ist zu verwerfen, weil die Substanz in Alkalien unlöslich ist, im Gegensatz zu dem Phenylenpseudoharnstoff

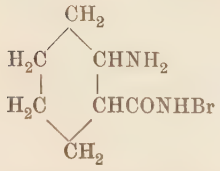


den Rudolp, Lillmann, Wurthner und Sandmeyer untersucht haben, und den der letztere durch Einwirkung von Salzsäure auf den Ester  darstellte, welcher aus o-Phenylendiamin und Imidokohlensäureester entsteht.[1])

1) Ber. 12, 1296. Ann. 228, 221. Ber. 19, 2654.

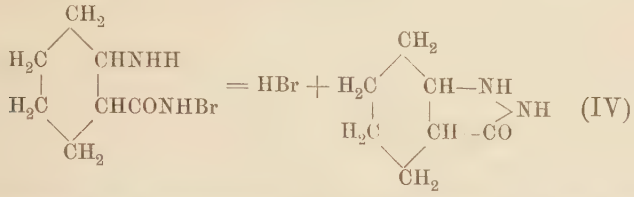
Die Formel II  die von vornherein manche Wahrscheinlichkeit für sich hatte, war einer experimentellen Prüfung zugänglich, indem es gelang, durch Einwirkung von Phosgen auf das später zu beschreibende Hexahydroorthophenylendiamin den cyclischen o-Hexahydrophenylenharnstoff darzustellen. Dieser zeigt von dem Zwischenprodukte, trotzdem ihre Schmelzpunkte nahe beieinander liegen (das Zwischenprodukt schmilzt bei 231—232° und der Harnstoff bei 230—231°), doch in den Löslichkeitsverhältnissen und im chemischen Verhalten mannigfache Verschiedenheiten. Das Zwischenprodukt löst sich z. B. in etwa 250 Theilen, der Harnstoff aber schon in ca. 125 Theilen Essigäther bei 15° auf. Aus dem gleichen Lösungsmittel krystallisirt das erstere in glimmerähnlichen Blättchen und das letztere in kleinen quadratischen Tafeln oder Prismen. Ferner gelang es leicht, aus dem Zwischenprodukt ein Benzoylderivat darzustellen, welches sich aus dem cyclischen Harnstoff beim Einhalten der gleichen Bedingungen nicht gewinnen liess, aus allen diesen Gründen wird man auch die Formel II verwerfen müssen. Es soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass beim o-Hexamethylendiaminharnstoff eine cis-trans-Isomerie auftreten könnte, und so ist daher die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das Zwischenprodukt $C_7H_{12}N_2O$ und das Reactionsprodukt von Phosgen und das Hexahydroorthophenylendiamin im Verhältniss des cis- zum trans-o-Hexahydrophenylenharnstoff zu einander stehen, eine Annahme, welche aber auch die Thatsache, wesshalb nur die eine Verbindung ein Benzoylderivat liefert, nicht erklären würde. Ein Uebergang der einen Verbindung in die andere wurde im Verlauf dieser Untersuchung auch nicht beobachtet; freilich muss ich hierzu bemerken, dass mir von dem Einwirkungsprodukt von Phosgen auf das Hexahydrodiamin nur sehr geringe Mengen zu Gebote standen, da die Reaction nur schlechte Ausbeuten liefert und die Kostbarkeit des Diamins, wenn ich das Programm meiner Arbeit durchführen wollte, mir gebot, mit dem vorhandenen Material haushälterisch umzugehen.

Aus dem hypothetischen Bromamid



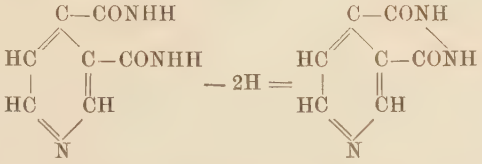
des Hexahydroanthranilsäureamids kann man sich die Entstehung einer Verbindung $C_7H_{12}N_2O$ mit unverändertem Hydrobenzolkern auch noch auf andere Weise erklären. Es könnte z. B. das Brom mit einem H-atome der am Kern gebundenen Amidogruppe als Bromwasserstoff unter Bildung eines

Pyrazolidonderivats austreten, wobei eine Verbindung resultiren würde, welche man sich auch durch directe Oxydation des Hexahydroanthranilsäureamids entstanden denken könnte

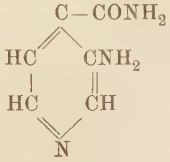


(IV)

Blumenfeld hat schon geglaubt, eine ähnliche oxydirende Wirkung von unterbromigsaurem Kalium unter Ringbildung bemerkt zu haben. Es ist ihm gelungen, aus Cinchomeronsäurediamid eine Verbindung zu erhalten, welche er als Cinchomeronazid auffasst[1])



Derselbe gab auch der Absicht Ausdruck, die Einwirkung von unterbromigsaurem Kalium auf das Amidopyridinsäureamid



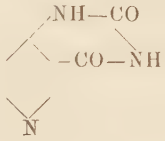
zu untersuchen in der Hoffnung, ein Diamidopyridin zu gewinnen[1]). Ein derartiges Experiment wäre dem von mir mit Hexahydroanthranilsäureamid angestellten ganz analog und würde wahrscheinlich zu einem Zwischenprodukt $C_6H_5N_3O$ führen, dessen Studium vielleicht zur Aufklärung der Constitution der Verbindung $C_7H_{12}N_2O$ beitragen könnte.

H. Meidel und E. Roither[2]) haben in jüngster Zeit Blumenfelds Formel für Cinchomeronazid erörtet. Indem sie Hoogewerffs und van Dorps Arbeiten über die Einwirkung von KOBr auf Phtalamid, sowie ihre eigenen Untersuchungen über den β-Lactylharnstoff, welchen sie durch Erhitzen von β-Amidopropionsäure mit Harnstoff synthetisch dargestellt haben, in Betracht zogen, schlugen

1) Monatshefte 1895, 693 und 720.

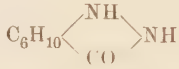
2) Monatsheft XVII, 182—189.

sie vor, Blumenfelds Verbindung in einer dem β-Lactylharnstoff ähnlichen Weise zu formuliren

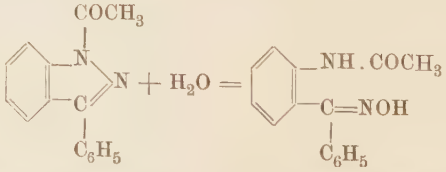


Doch haben sie ihre Ansicht nicht experimentell bestätigen können; als sie nämlich β-Amidopyridin-γ-carbonsäure mit Harnstoff zusammen erhitzten, erhielten sie nicht die Cinchomeronazid genannte, sondern eine andere, davon verschiedene Verbindung von unbekannter Zusammensetzung.

Was zunächst die Formel IV



anlangt, welche das Anhydrid der Hexahydroorthohydrazinbenzoësäure darstellt, so sind manche Eigenschaften des Zwischenprodukts mit derselben wohl vereinbar, z. B. die Wirkung auf Fehling'sche und ammoniakalische Silber-Lösung und die Bildung einer Mononitroso- und Monobenzoylverbindung; anderseits ist es jedoch schwer verständlich, dass bei der hydrolytischen Spaltung etwas anderes als Hexahydrohydrazinbenzoësäure entstehen könnte, zumal dürfte es ausserordentlich auffallend erscheinen, wenn man ohne weiteres annehmen wollte, dass Säuren sowohl wie Alkalien die Bindung der beiden Stickstoffatome zu lösen im Stande wären; aber auch solche Reactionen stehen nicht ohne Analogie da; nach Auwers wird die Bindung der beiden Stickstoffatome im Acetylphenylisoindazol bei der Einwirkung von Alkalien gespalten und es entsteht Monacetyl-o-amidobenzophenonoxim: [1])

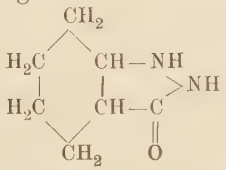


Ferner lässt sich Antipyrin, 1-, 2-, 3-Phenyldimethylpyrazolon bei der Reduction mit Natrium in Toluollösung bei den Stickstoffatomen ebenfalls aufspalten unter Bildung von β-Methylamidocrotonsäureamid [2]):

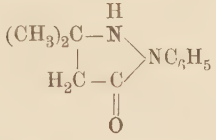
1) Ber. 29, 1264.
2) Ber. 25, 769.

jedoch sei hierzu bemerkt, dass das Antipyrin beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Rückbildung von Phenylmethylhydrazin gespalten wird.

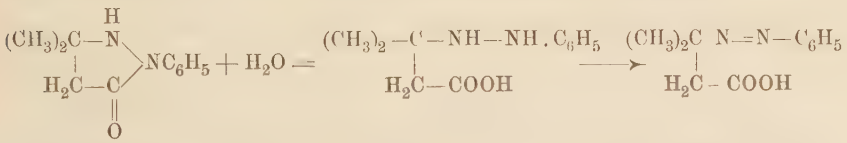
Es ist ferner hervorzuheben, dass die Pyrazolidone die nächsten Analogen einer Verbindung



sich in Gegenwart von Säuren ganz verschieden von dem Zwischenprodukt verhalten, z. B. bleibt 1-Phenyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon



nach dreistündigem Kochen mit starker Salzsäure unverändert, während es im Gegensatz hierzu durch Baryumhydrat schon nach zweistündigem Kochen gespalten wird, wobei es wahrscheinlich zuerst β-Phenylhydrazovaleriansäure liefert, die durch Oxydation sehr leicht unter Wasserabspaltung in β-Phenylazoisovaleriansäure übergeht [1])



Nach alledem erscheint es doch unwahrscheinlich, dass das o-Hexahydrohydrazinbenzoësäureanhydrid mit Säuren und Alkalien in Hexahydroorthophenylendiamin übergehen könnte.

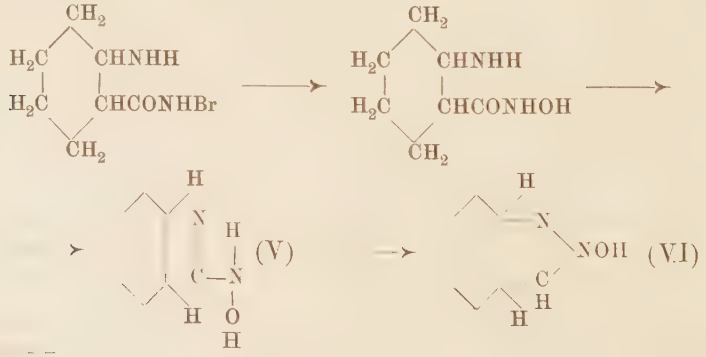
Da das nicht hydrirte o-Hydrazinbenzoësäureanhydrid schon von E. Fischer [2]) aus der o-Hydrazinbenzoësäure dargestellt worden ist, habe ich die Eigenschaften dieses Anhydrids mit denen der Substanz $C_7H_{12}N_2O$ vergleichen können, wobei mir, trotzdem das Anhydrid von

1) Prentice, Ann. 292, 287 u. Inaug.-Dissertat., München 1895, Seite 35.
2) Ber. 13, 679 u. Ann. 212, 333.

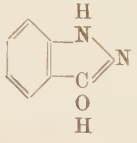
E. Fischer keineswegs erschöpfend studirt worden ist, doch so grosse Verschiedenheiten im Verhalten beider Verbindungen aufgefallen sind, dass es geradezu unmöglich ist, an eine ähnliche Constitution beider zu glauben. So bildet z. B. das Anhydrid nach Fischer ein Natriumsalz, ein salzsaures Salz und eine Diacetylverbindung und wird auch, wie von mir express angestellte Versuche ergeben haben, bei stundenlangem Erhitzen mit starker Salzsäure nicht verändert.[1])

Um die vermutheten Beziehungen zwischen der o-Hydrazinbenzoësäure und dem Zwischenprodukt $C_7H_{12}N_2O$ experimentell zu prüfen, habe ich die Säure mit Amylalkohol und Natrium zu reduciren versucht; die diesbezüglichen Bemühungen schlugen jedoch fehl, indem statt der erwarteten Hexahydrohydrazinbenzoësäure unter Abspaltung des Stickstoffs im wesentlichen eine N-freie Säure entstand, von welcher es noch unentschieden ist, ob sie Hexahydrosalicylsäure oder Pimelinsäure darstellt.

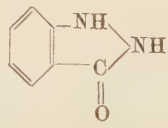
Noch zwei Formeln sind für das Zwischenprodukt denkbar, wenn wir annehmen, dass das hypothetische Bromamid der Hexahydroanthranilsäure Brom gegen Hydroxyl austauschen und dass der Sauerstoff der Carbonylgruppe mit den beiden Wasserstoffatomen der am Kern sitzenden Amidogruppe als H_2O austreten würde, wobei man für das Zwischenprodukt zur Formel V resp. durch Umlagerung zu VI gelangen würde.



1) Diese Eigenschaften stimmen gerade so gut mit einer nach der Formel

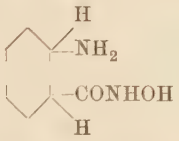


als nach der Formel

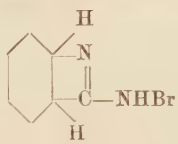


constituirten Verbindung überein, und möglicherweise besitzt Fischers sogenanntes o-Hydrazinbenzoësäureanhydrid in Wirklichkeit die durch die erstere Formel ausgedrückte Constitution.

Was nun die Formel V anbetrifft, welche ein β-substituirtes Hydroxylamin darstellt, so sind viele Eigenschaften des Zwischenprodukts mit derselben wohl vereinbar und es erscheint auch denkbar, dass eine derartig constituirte Verbindung bei der Hydrolyse in Hexahydroorthophenylendiamin übergehen kann. Den Einwand, den man gegen die Entstehung der Verbindung nach obiger Formulirung machen könnte, weshalb nämlich das angenommene Zwischenprodukt



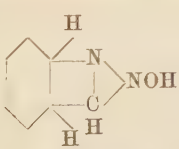
nicht sofort unter Kohlensäureabspaltung in das Diamin übergeht, lässt sich durch die Annahme begegnen, dass sich das Bromamid, noch bevor das Brom gegen OH ausgetauscht wird, unter Bildung der Verbindung



anhydrisirt. Einen gewichtigeren Einwand gegen diese Formulirung bietet das neutrale Verhalten der in Rede stehenden Verbindung gegenüber dem Benzaldehyd. Wäre dieselbe, wie in der hypothetischen Formel angenommen wird, ein β-substituirtes Hydroxylamin, so müsste sie mit dem genannten Reagenz eine Verbindung liefern, die der von Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd gelieferten ähnlich wäre.[1])

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5CHO = C_6H_5N\underset{\diagdown\diagup\atop O}{—}CH.C_6H_5 + H_2O$$

Allein das Zwischenprodukt reagirt nicht mit Benzaldehyd und es erscheint somit die hypothetische Formel als unwahrscheinlich. Die Formel VI

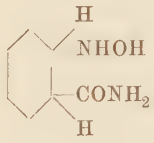


dürfte schon desshalb nicht in Betracht kommen, weil sie die Bildung einer Nitrosoverbindung nicht zu erklären vermag.

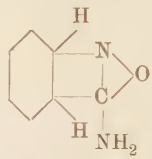
---

1) Bamberger, Vierteljahrschrift der Naturforschenden Gesellschaft, Jahrgang XLI 1896, Seite 177.

Es ist noch in Erwägung zu ziehen, ob bei der Einwirkung von Kaliumhypobromit auf das Hexahydroanthranilsäureamid nicht zunächst die am Kern haftende Amidogruppe zu NHOH oxydirt wird und die Verbindung



entsteht, welche durch Verlust vom H_2O in



(VII)

übergehen könnte. Diese Formel, welche die Carbazoxygruppe enthält, ist für das Zwischenprodukt, $C_7H_{12}N_2O$, desshalb vollständig ausgeschlossen, weil die Verbindung, abgesehen davon, dass sie in Säuren nicht leicht löslich ist, sich nicht mit Eisenvitriol und Ammoniak wie die Antroxanverbindungen reduciren lässt und weil eine derartige Verbindung mit HNO_2 kein Nitrosoderivat liefern dürfte.

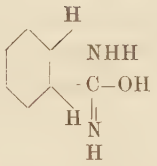
Bekanntlich hat man seit längerer Zeit auf Grund der Arbeiten von Tafel und Enoch[1]) die Annahme gemacht, dass die Säureamide unter geeigneten Umständen als Substanzen von der Formel $R-C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown NH\end{smallmatrix}$ [2]) reagiren können. Würde das auch beim Hexahydro-

1) Ber. 23, 104 und 1550.

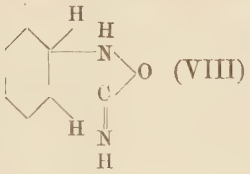
2) Unlängst haben S. Hoogewerff und W. A. van Dorp [Rec. trav. chim. Pays Bas. 14 (252—275)] die Einwirkung von CH_3COCl und $POCl_3$ auf einige aus Camphersäure und Hemipinsäure entstehende Säureamide untersucht und sie erhielten Chlorhydrate von Verbindungen, welche zur Klasse der Isoimide gehören. Sie nehmen an, dass die Säureamide eine Umwandlung erleiden, so dass $R\begin{smallmatrix}\diagup COOH\\ \diagdown CONH_2\end{smallmatrix}$ sich in $R\begin{smallmatrix}\diagup COOH\\ \diagdown C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown NH\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$ umlagert, und dass dann Acetylchlorid darauf im Sinne der folgenden Gleichung reagirt:

$$R\begin{smallmatrix}\diagup C\begin{smallmatrix}\diagup NH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix} + CH_3COCl = R\begin{smallmatrix}\diagup C\begin{smallmatrix}\diagup NH\\ \diagdown O\end{smallmatrix}\\ \diagdown C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{smallmatrix}\end{smallmatrix} . HCl + CH_3COOH$$

anthranilsäureamid zutreffen, so wäre es wohl verständlich, wenn sich aus der Verbindung



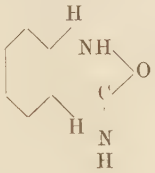
durch die oxydirende Wirkung des KOBr eine Substanz von der Formel



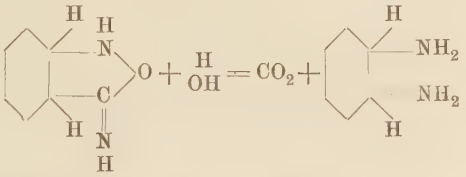
(VIII)

bilden würde.

Die Eigenschaften des Zwischenprodukts sind mit letzterer Formel gut vereinbar, z. B. die Entstehung einer Monobenzoyl- und Mononitrosoverbindung, ferner die beobachtete Löslichkeit in Säuren und die Unlöslichkeit in Alkalien. Auch erscheint es zwar merkwürdig, aber doch wohl möglich, dass eine Verbindung



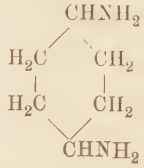
bei der Hydrolyse wie folgt in CO_2 und Hexahydroorthophenylendiamin zerfallen könnte



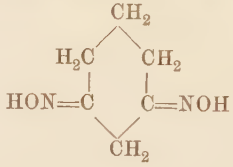
Nach alledem halte ich es für am wahrscheinlichsten, dass dem Zwischenprodukt $C_7H_{12}N_2O$ die Formel VIII oder II, nämlich die eines stereoisomeren cyclischen Harnstoffs zukommt, von welchen ich jedoch der Formel VIII den Vorzug geben möchte, wobei ich mir wohl bewusst bin, dass diese Formel keineswegs als bewiesen gelten kann.

Die Meta- und Para-Hexahydrophenylendiamine sind schon dargestellt, aber bisher noch nicht erschöpfend studirt worden. Im Jahre

1889 reducirten Baeyer und Noyes[1]) das Dioxim des Paradiketohexamethylens mit Natrium in alkoholischer Lösung und erhielten das Parahexahydrophenylendiamin



Einige Jahre später (1894) reducirte S. Merling[2]), wie in seiner Arbeit über Dihydroresorcin berichtet wird, das Dioxim des Metadiketohexamethylen



wobei das Metahexahydrophenylendiamin entstand.

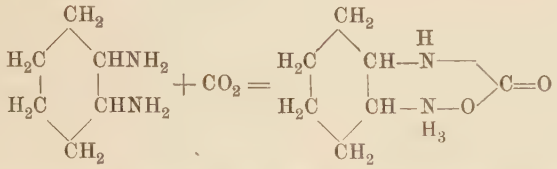
Wie schon erwähnt, habe ich das Hexahydroorthophenylendiamin durch Abbau des Hexahydroanthranilsäureamids in Form eines farblosen, bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrenden Oeles erhalten. Die Bemühungen, dasselbe auch durch Reduction des Orthophenylendiamins mit Natrium in Amylalkohollösung zu erhalten, blieben leider erfolglos, da bei dieser Operation der grösste Theil des Orthophenylendiamins unverändert blieb: ein Umstand, der um so bedauerlicher ist, als die Darstellung des neuen Diamins aus dem Hexahydroanthranilsäureamid eine ausserordentlich mühsame und langwierige Operation ist, bei der man schliesslich bei Verarbeitung von 500 g technischer Anthranilsäure bei angestrengter vierwöchentlicher Thätigkeit nur etwa 55 g salzsaures Hexahydroorthophenylendiamin erhält.

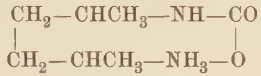
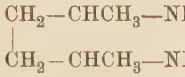
Die Entdeckung des o-Hexahydrophenylendiamins ist in manchen Beziehungen von Interesse und fordert dazu auf, zumal, da Curtius und Clemm[3]) unlängst auch das 1,6-Diamido-Hexan $H_2N(CH_2)_6NH_2$ aus Korksäureester durch die Einwirkung von Hydrazin u. s. w. dargestellt haben, die entsprechenden aliphatischen, die aromatischen und die alicyclischen Diamine mit einander zu vergleichen. Das Hexahydroorthophenylendiamin wurde zu diesem Zweck ziemlich ausführlich untersucht. Es ist seinen alicyclischen Isomeren ähnlich (siehe Tabellen),

1) Ber. 22, 2171.
2) Ann. 278, 36.
3) Ber. 29, 1166.

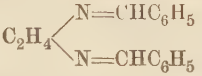
unterscheidet sich aber von Aethylendiamin und Hexamethylendiamin oder 1,6-Diamidohexan durch seinen Geruch u. s. w.

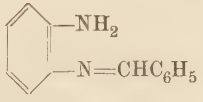
Von Salzen des o-Hexahydrophenylendiamins wurden das Dichlorhydrat, das Mono- und Dibromhydrat und das Pikrat dargestellt. Das Diamin verbindet sich mit Kohlensäure und gibt ein unbeständiges Carbamat

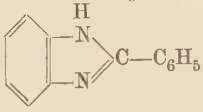


dessen Eigenschaften denjenigen des carbaminsauren Ammoniaks und denjenigen des Carbamats  aus 2,5 Diaminohexan  ähnlich sind.[1])

Wie alle Diamine, gibt auch das Hexahydroorthophenylendiamin charakteristische Diacetyl-, Dibenzoyl- und Dibenzolsulfonderivate, aber es ist zu bemerken, worauf wir später noch näher eingehen werden, dass die letztere Verbindung viel weniger reactionsfähig ist als die entsprechende nicht hydrirte Verbindung.

Die Einwirkung von Benzaldehyd auf die Base war besonders interessant, weil O. Hinsberg und seine Mitarbeiter, ferner Ladenburg und Mason[2]) die Einwirkung von Aldehyden auf aromatische o-Diamine und Aethylendiamine ausführlich studiert haben. Mason fand, dass das letztere mit Benzaldehyd nur eine Verbindung, nämlich das Dibenzylidenäthylendiamin  liefert, das durch die Einwirkung von Mineralsäuren in seine Componenten zerlegt wird. Mit o-Phenylendiamin liefert Benzaldehyd vier Verbindungen nämlich[3]):

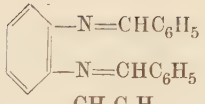
1. Benzyliden-o-Phenylendiamin 

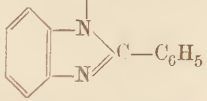
2. μ-Phenylbenzimidazol 

1) Ber. 23, 1546.

2) Mason, Ber. 29, 1497; 19, 2026; 20, 270 u. 1585.

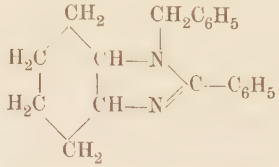
3) Hinsberg, Ber. 29, 1497.

3. Dibenzyliden-o-Phenylendiamin 

4. μ-n-Phenylbenzylbenzimidazol 

Die Benzyliden- und Dibenzyliden-Verbindungen entstehen in der Kälte aus den berechneten Mengen ihrer Componenten. Die Monobenzyliden-Verbindung wird beim Erwärmen mit Mineralsäuren verändert, wobei zunächst eine theilweise Spaltung in Benzaldehyd und ein Salz des o-Phenylendiamins, dann eine Wiedervereinigung der Componenten unter gleichzeitiger Oxydation stattfindet und das gegen Säuren beständige μ-Phenylbenzimidazol entsteht. Das Dibenzyliden-o-Phenylendiamin wird auch beim Erwärmen mit Mineralsäuren theilweise in seine Componenten gespalten, die sich beim längeren Erwärmen z. B. mit Salzsäure, unter Bildung von salzsaurem μ-n-Phenylbenzylbenzimidazol wieder vereinigen.

Trotzdem die Versuchsbedingungen mannigfach variirt wurden, konnte aus dem Hexahydroorthophenylendiamin mit Benzaldehyd nur das Hexahydrophenylenbenzbenzylamidin



erhalten werden. Das Hexahydroorthophenylendiamin erwies sich in dieser Beziehung dem o-Phenylendiamin also viel ähnlicher, als dem Aethylendiamin.

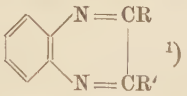
Mit Hilfe des hydrirten o-Phenylendiamins ist es mir auch gelungen, die bisher unzugänglichen im Benzolkern hydrirten Chinoxaline darzustellen. Hinsberg[1]) stellte die Chinoxaline bekanntlich zuerst aus den o-Diaminen der aromatischen Reihe und α-Diketonen, α-Ketonsäuren, Oxalsäure, Glyoxalsäure und α-Chlor-(Brom)-Carbonylverbindungen dar. Seitdem haben Mason und seine Schüler[2]) ähnliche Reactionen mit den Diaminen der Fettreihe, namentlich mit dem Aethylendiamin, resp. α-Propylendiamin, und den α-Diketonen, Benzil,

1) Ann. 237, 368 ff.

2) Ber. 20, 267; 21, 2358. Jr. Chem. Soc. 1889; 55, 99. Jr. Chem. Soc. 1893; 1284.

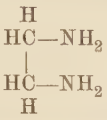
Phenanthrenchinon, Retenchinon und Chrysenchinon ausgeführt und die weiter unten erwähnten Verbindungen erhalten.

Die aromatischen o-Diamine liefern mit α-Diketonen unter Verlust von zwei Molekülen Wasser nur Substanzen von einem ganzen bestimmten Typus:

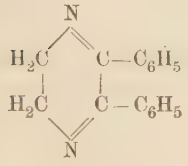


[1])

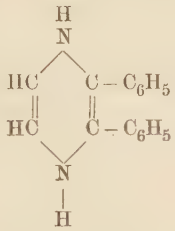
Dies ist nicht der Fall bei den Diaminen der Fettreihe. Letztere, wie z. B. das Aethylendiamin



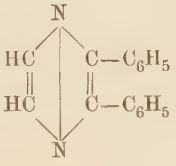
enthalten an den zwei Kohlenstoffatomen, welche Träger der Amidogruppen sind, noch zwei Wasserstoffatome, welche bei gewissen Reactionen beweglich zu sein scheinen und sich unter Umständen auch leicht fortoxidiren lassen. Mason und Dryfoos haben die Beobachtung gemacht, dass Benzil und Aethylendiamin drei Verbindungen liefern, die sie folgendermassen formuliren:[2])



2,3-Diphenyl-
5,6-Dihydropiazin.



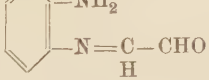
2,3-Diphenyl-
1,4-Dihydropiazin.



2,3-Diphenylpiazin.

Das 2,3-Diphenyl-5,6-Dihydropiazin entsteht durch die Einwirkung von Benzil auf Aethylendiamin in siedender alkoholischer Lösung. Es ist in concentrirter Salzsäure in der Kälte unlöslich und beim Erwärmen wird es in Benzil und Aethylendiaminchlorhydrat zerlegt. Im Vacuum bis zum Sieden erhitzt, liefert die auf 90° wieder abgekühlte Schmelze von 2,3-Diphenyl-5,6-Dihydropiazin beim Eintragen in starke Salzsäure das isomere 2,3-Diphenyl-1,4-Dihydropiazin und das um zwei

---

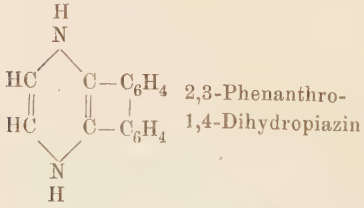
1) Vielleicht entstehen dabei unter Verlust nur eines Moleküls H_2O auch Zwischenprodukte, z. B.  etc. Siehe Anhang.

2) Jr. Chem. Soc. 1889, 97. Jr. Chem. Soc. 1893, 1293.

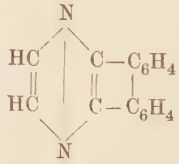
Wasserstoffatome ärmere 2,3-Diphenylpiazin. Aus der starken Salzsäure-Lösung fällt man das 2,3-Diphenylpiazin durch Zusatz von Wasser aus, wobei das 2,3-Diphenyl-1,4-Dihydropiazin in Lösung bleibt, aus welcher es durch Natronlauge ausgefällt werden kann. Dieses Dihydropiazin verliert sehr leicht zwei Wasserstoffatome. Es wird z. B. durch einfaches Kochen mit Thierkohle oxidirt und liefert dabei das 2,3-Diphenylpiazin, welche Verbindung auch direct aus 2,3-Diphenyl-5,6-Dihydropiazin durch Destillation entsteht [1]).

Mason und Dryfoos haben aus dem unbeständigen nicht analysirbaren 2,3-Diphenyl-1,4-Dihydropiazin beständige analysirbare Dibenzoyl- und Diacetyl-Derivate dargestellt; so haben sie bewiesen, dass dieses Piazin zwei Imidogruppen enthält.[2]) Sie nehmen an, dass bei seiner Oxydation unter Wasserstoffverlust nur eine Paraverbindung entsteht, indem sich das vorher formulirte 2,3-Diphenylpiazin bildet. Für einen solchen Azincomplex spricht die Beständigkeit dieser Substanz und die Eigenschaft, mit concentrirten Säuren Salze zu bilden, die durch Wasser dissociirt werden.

Mason und Dryfoos,[3]) welche auch die Einwirkung von Aethylendiamin resp. α-Propylendiamin auf Phenanthrenchinon, Retenchinon und Chrysenchinon studirt haben, bemerkten hierbei jeweilig die Bildung von zwei Reihen von Verbindungen. Für diese können die zwei Substanzen, die sie durch die Einwirkung von Phenanthrenchinon auf Aethylendiamin erhalten haben, nämlich:



2,3-Phenanthro-1,4-Dihydropiazin



2,3-Phenanthropiazin

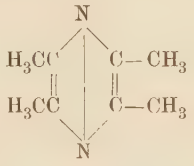
als typische Beispiele gelten. Das 2,3-Phenanthro-1,4-Dihydropiazin ist nicht so unbeständig, als die analoge Verbindung das 2,3-Diphenyl-1,4-Dihydropiazin. Die Verbindung ist analysirbar, doch geht sie leicht durch Kochen mit Salzsäure, Essigsäure und Essigsäureanhydrid oder durch Oxydation mit Eisenchlorid in das 2,3-Phenanthropiazin über, in welchem eine Bindung der Stickstoffatome untereinander, wie im 2,3-Diphenylpiazin angenommen wird.

---

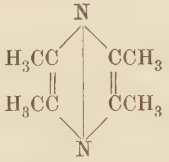
1) Jr. Chem. Soc. 1889; 99.
2) Jr. Chem. Soc. 1893; 1294, 1296.
3) Jr. Chem. Soc. 1893; 1286.

Um zu beweisen, dass in dem 2,3-Phenanthro-1,4-Dihydropiazin in der That zwei Imidogruppen enthalten sind, haben Mason und Dryfoos[1]) versucht, dasselbe zu acetyliren, was jedoch in Folge der Leichtigkeit, mit welcher das 2,3-Phenanthro-1,4-Dihydropiazin in das 2,3-Phenanthropiazin überging, nicht gelang. Die Substanz wird vom Essigsäureanhydrid in der Kälte aufgenommen und gibt sofort eine fast schwarze Lösung, die beim Kochen beinahe farblos wird. Beim Abkühlen scheidet sich dann das 2,3-Phenanthropiazin aus, von welchem angenommen wird, dass die Stickstoffatome sich in Bindung befinden.

Diese den Azinen ähnliche Constitution ist für die Piazine oder Pyrazine aber überhaupt noch nicht streng bewiesen. Ludwig Wolff, der das Tetramethylpyrazin (oder nach Widmann Tetramethylpiazin[2]) zuerst untersuchte, zog die Formel



in Erwägung. Er schreibt darüber: „Auf Grund einiger Versuche über das aus β-Hydroxy oder β-Bromlavulinsäure leicht erhältliche Tetramethylpyrazin (Tetramethylaldin) wurde für letzteres die Constitutionsformel

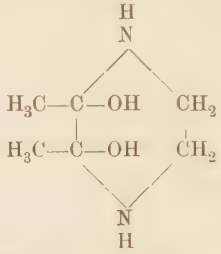


in Erwägung gezogen und begründet durch die Bildungsweise der Base und die Beobachtung, dass die Verbindung 2 tertiär-gebundene N-Atome und 4 CH_3-Gruppen besitzt.“[3])

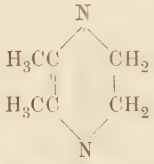
Hingegen verwirft Stöhr die einzelne Parabindung. Im Jahre 1893 stellte er für die Stammsubstanz der Pyrazine zwei mögliche Formeln

1) Jr. Chem. Soc. 1893. 1287.
2) Jr. Pract. Chemie 38; 185.
3) Ber. 20; 427. 26; 722.

auf. Er bringt jedoch keine Beweise für oder gegen die Richtigkeit seiner Annahme und äussert sich wie folgt: „Einstweilen erscheint mir jede Discussion über diesen Gegenstand ziemlich aussichtslos und es ist Geschmacksache, welcher Formel man den Vorzug geben will.“ [1]) Jüngsthin erörterte er die Frage in einem auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Frankfurt gehaltenen Vortrag und führte nach einem Report der Chem.-Zeitung [2]) an, dass sich Diacetyl mit Aethylendiamin verbindet und die Verbindung



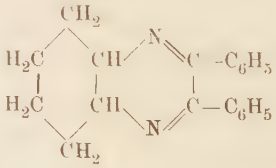
liefert, welche leicht Wasser abspaltet, wobei das 5,6-Dimethyl-2,3-Dihydropyrazin



entsteht. Er betont, dass sich die Para, nicht aber die orthoständigen Wasserstoffatome abspalten, und führt sodann das Verhalten der Pyrazintricarbonsäure als Beweis dafür an, dass in den Pyrazinen Diagonalbindungen vorhanden sind. Die von ihm vorgebrachten Gründe lassen jedoch in der veröffentlichten Form an Vollständigkeit und Deutlichkeit zu wünschen übrig. Aber insofern als Stöhr die Abstossung von nur p-Wasserstoffatomen betont, ist seine Ansicht ähnlich der Masons.

Nach der kurzen Uebersicht der bis jetzt aus Aethylendiamin u. s. w. erhaltenen Piazine kann man die Einwirkung von Benzil und Phenanthrenchinon auf Hexahydroorthophenylendiamin leichter verstehen.

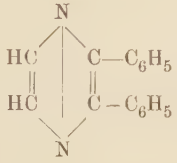
Mit Benzil gibt das Hexahydrodiamin Bz.-Hexahydro-α-β-Diphenylchinoxalin, vermuthlich von der Constitution



1) Journ. Pr. Chemie 48, 23.

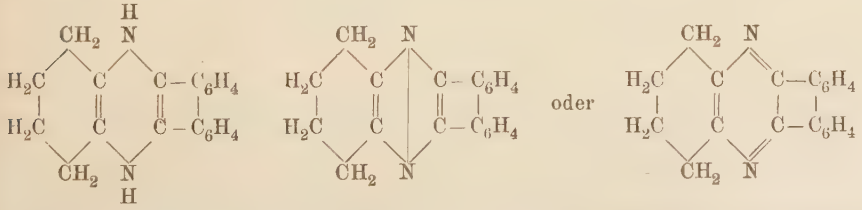
2) Chem.-Zeitung 1896, 844.

weil die Verbindung ähnlich dem entsprechenden Aethylendiaminderivat, dem 2,3-Diphenyl-5,6-Dihydropiazin, leicht durch Säuren in ihre Componenten gespalten sind (siehe Seite 27). Im Gegensatz zu demselben ist sie unzersetzt destillirbar. Das mag der Grund sein, wesshalb die dem 2,3-Diphenylpiazin



entsprechende Substanz nicht dargestellt werden konnte. Wie das Aethylendiamin und das α-Propylendiamin gibt das Hexahydroorthophenylendiamin auch mit Phenanthrenchinon zwei Verbindungen, die sich durch zwei Wasserstoffatome von einander unterscheiden. Die wasserstoffreichere Verbindung, welche aus den Componenten beim Kochen in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung entsteht, hat manche Aehnlichkeiten mit dem 2,3-Phenanthro-1,4-Dihydropiazin (siehe S. 28). Ihre Lösungen in Salzsäure haben beide z. B. eine grüne Farbe und durch Kochen mit Mineralsäuren, Essigsäure, Essigsäureanhydrid und alkoholischer Eisenchlorid-Lösung liefern beide wasserstoffärmere Verbindungen, welche auch direct durch die Einwirkung von Aethylendiamin resp. Hexahydroorthophenylendiamin auf Phenanthrenchinon in Eisessiglösung entstehen. Wie erwähnt wurde (siehe Seite 28), ist das Oxydationsprodukt aus 2,3-Phenanthro-1,4-Dihydropiazin das 2,3-Phenanthropiazin.

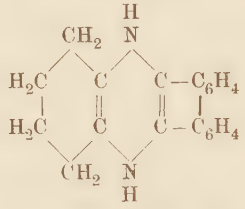
Wenn wir uns die Beobachtungen von Mason und Stöhr zu Nutzen machen, nach welchen bei den hier zur Discussion stehenden Reactionen, nur solche H-Atome, die in Parastellung zu einander stehen, leicht wegoxydirt werden, so dürfen wir die beiden Derivate aus Phenanthrenchinon und Hexahydroorthophenylendiamin in folgender Weise formuliren:



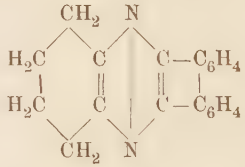
Ich habe mich bemüht, diese Anschauung auf eine experimentelle Basis zu stellen, indem ich versuchte, ein Diacetyl- oder Dibenzoyl-

derivat der wasserstoffreicheren Verbindung darzustellen. Nach vielen vergeblichen Versuchen (siehe Exp. Theil), gelang es, mit Acetychlorid in Pyridinlösung ein Reactionsprodukt zu erhalten, welches jedoch keine Diacetylverbindung, sondern eine Monoacetylverbindung darstellte, eine Beobachtung, welche weniger befremdet, wenn man berücksichtigt, dass zur Vermeidung von Oxydationen die Acetylirung bei circa 0° ausgeführt wurde. Bekanntlich gelingt es bei den Harnstoffen auch nur Monoacetylverbindungen direct darzustellen.[1])

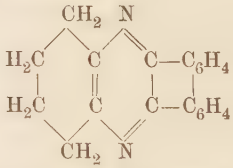
Dadurch, dass wir beweisen konnten, dass die fragliche Verbindung eine Imidogruppe enthält, folgt, dass auch eine zweite vorhanden sein mus; denn es ist undenkbar, dass bei der Einwirkung von Phenanthrenchinon auf Hexahyodroorthophenylendiamin eine Verbindung, die nur eine Imidogruppe enthält, entstehen könnte; wir dürfen daher der in Rede stehenden Verbindung die Formel



zuschreiben und sie betrachten als Bz.-Tetrahydro-n-dihydro-α-β-Phenanthrochinoxalin. Das Oxydationsprodukt desselben dürfen wir entweder in dieser Weise



oder in der folgenden Weise

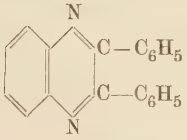


formuliren und Bz.-Tetrahydro-α-β-Phenanthrochinoxalin nennen.

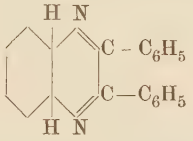
Dass in der That ein Unterschied zwischen Hinsbergs Chinoxalinen und den durch die Einwirkung von Phenanthrenchinon und Benzil auf Aethylendiamin und Hexahydroorthophenylendiamin dar-

1) Beilstein, I. 1302.

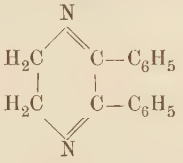
gestellten Verbindungen besteht, geht aus dem Verhalten derselben gegen Säuren hervor. So löst sich z. B. das α-β-Diphenylchinoxalin



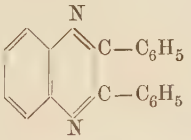
in starker Salzsäure auf und liefert ein Salz, welches beim Zusatz von Wasser wieder in α-β-Diphenylchinoxalin und Salzsäure zerlegt wird. Das entsprechende Derivat des Hexahydroorthophenylendiamins



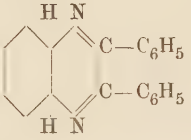
ist in kalter concentrirter Salzsäure löslich, wird jedoch bei Zusatz von Wasser in Benzil und das Chlorhydrat des Hexahydrodiamins gespalten. Das Aethylendiaminderivat 2,3-Diphenyl-5,6-dihydropiazin



ist in kalter, concentrirter Salzsäure unlöslich und liefert, wenn mit letzterer erwärmt, Benzil und das Chlorhydrat des Aethylendiamins. Der Unterschied zwischen den Athylendiamin- und dem Hexahydro-orthophenylendiaminderivaten ist gering und lässt sich erklären durch die Annahme, dass der Hexahydrodiamin-Rest vielleicht basischer als der Aethylendiamin-Rest ist; dagegen ist es schwer einzusehen, aus welchem Grunde zwei wie



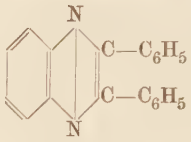
und



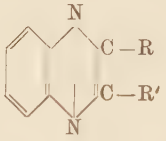
constituirte Verbindungen gegen Säuren so verschiedenartig reagiren.

In einer Beziehung weichen die beiden Formeln von einander ab. Es sind nämlich in der ersteren zwei den Stickstoff- und Benzolringen des Chinoxalins gemeinsame Kohlenstoffatome doppelt gebunden. Dagegen befinden sich die entsprechenden Kohlenstoffatome in dem Hexahydroderivat bloss in einfacher Bindung. Es frägt sich, ob diese

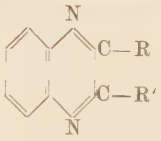
constitutionelle Differenz genügt, um das Verhalten der beiden Verbindungen gegen Säuren zu erklären. Das α-β-Diphenylchinoxalin könnte auch die Formel



haben; in diesem Falle wäre der erwähnte Unterschied erklärlich. Hinsberg[1]) war geneigt, die Chinoxaline in derselben Weise

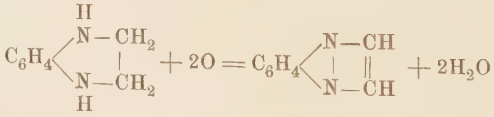


zu formuliren, da sie, wie Phenazin, nur schwache basische Eigenschaften besitzen. Dieselben sind, wie er fand, jedoch im Gegensatze zum Phenazin durch Behandlung mit alkoholischem Schwefelammoniak nicht reducirbar.[2]) Die Constitution der Chinoxaline blieb folglich eine offene Frage, obgleich der genannte Forscher sich kurzweg der Formel



für die Chinoxaline bediente.

Seitdem haben Merz und Ris[3]) durch die Einwirkung von Brenzcatechin auf o-Phenylendiamin Tetrahydrochinoxalin dargestellt und dasselbe durch Oxydation in Chinoxalin übergeführt. Dieselben formuliren die Reaction wie folgt:



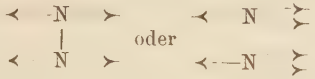
fügen aber in einer Anmerkung Folgendes hinzu: „Ob dem Stick-

1) Ann. 237, 333.

2) Derselbe Forscher hat im Verein mit F. König (Ber. 27, 2181) ebenfalls konstatirt, dass Schwefelammonium nicht reducirend auf α-β-Diphenylchinoxalin wirkt: Indem sie jedoch Zinnchlorür als Reduktionsmittel anwandten, erhielten dieselben β-n-Dihydro-α-β-Diphenylchinoxalin, das O. Fischer bereits durch die Einwirkung von Benzoïn auf o-Phenylendiamin im Einschmelzrohr dargestellt hat. (Ber. 24, 721).

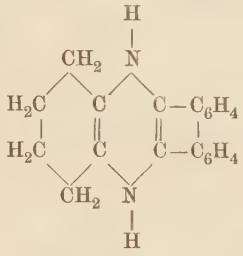
3) Ber. 20, 1190.

stoffpaar im Molekül des sogenannten Chinoxalins die Bindungsweise

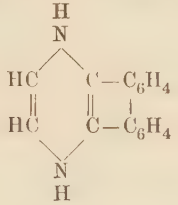


zukommt, steht noch aus.“ [1])

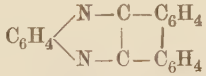
Das schon erwähnte Bz.-Tetrahydro-n-Dihydro-α-β-Phenanthrochinoxalin



und das entsprechende Aethylendiaminderivat 1,4-Dihydro-2,3-Phenanthropiazin



sind in der Chinoxalinreihe ohne Analogie.[2]) Was die Oxydationsprodukte derselben, nämlich: Bz.-Tetrahydro-α-β-Phenanthrochinoxalin und 2,3-Phenanthropiazin, angeht, so ist das Letztere dem Chinoxalin aus Phenanthrenchinon und o-Phenylendiamin

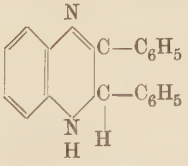


ganz analog. Beide geben Chlorhydrate, die sich bei Zusatz von Wasser leicht in die Base und Salzsäure spalten. Hingegen ist das Hexahydrodiaminderivat ganz unlöslich und bleibt durch Kochen mit

---

1) Ber. 20, 1195.

2) O. Fischers Dihydrodiphenylchinoxalin (Ber. 24, 721) wird so formulirt

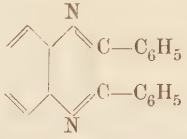


und ist eine schwache Base, die mit conc. Mineralsäuren sowie mit Eisessig orangerothe durch Wasser dissociirbare Salze gibt.

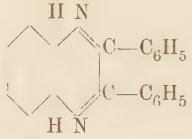
Salzsäure unverändert, gibt jedoch mit kalter conc. H_2SO_4 eine tiefrote Lösung, aus der Wasser die unveränderte Substanz niederschlägt.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen ergibt sich, dass die Constitution der Chinoxaline, Pyrazine und der drei neuen hydrirten Chinoxaline und deren gegenseitige Beziehungen noch nicht genügend festgestellt sind. Vielleicht gelingt es, mit Hilfe der im Benzolkern hydrirten Chinoxaline in Zukunft diese Frage auf experimentellem Wege zu beantworten.

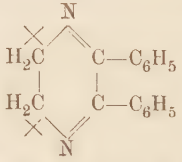
Wir haben bereits bemerkt (Seite 33), dass nach den herrschenden Theorien der einzige Unterschied zwischen der Constitution des α-β-Diphenylchinoxalins



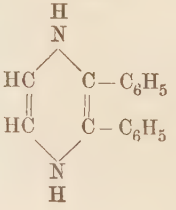
und des Bz.-Hexahydro-α-β-Diphenylchinoxalins



darin besteht, dass die zwei den Benzol- und Stickstoffringen gemeinsamen Kohlenstoffatome in der ersteren Verbindung doppelt, in der letzteren dagegen nur einfach gebunden sind. Man hat die Frage aufgeworfen, ob dieser Unterschied zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens der beiden fraglichen Verbindungen gegen Säuren genügt. Die in der Verbindung

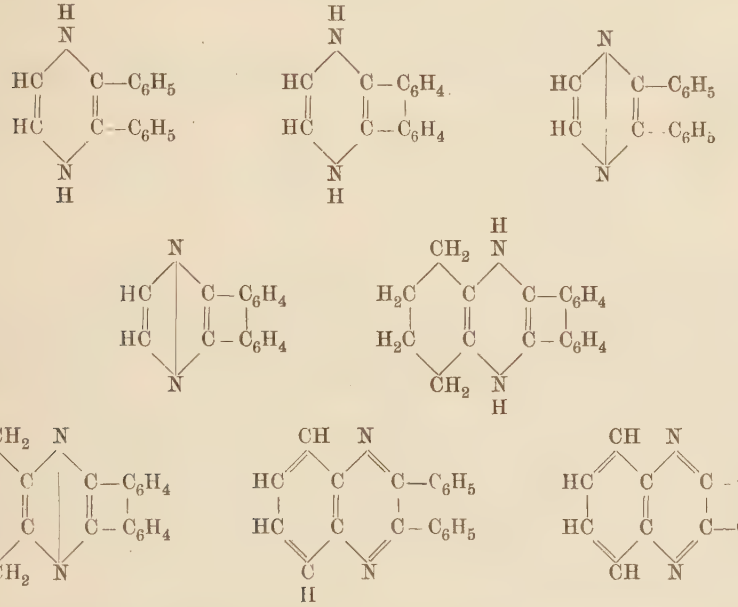


mit × bezeichneten Kohlenstoffatome sind gleichfalls einfach gebunden und wenngleich der Fall den obenerwähnten nicht vollständig analog ist, scheinen die bezeichneten Kohlenstoffatome doch dieselbe Funktion zu besitzen. Die Verbindung wird durch die Einwirkung von Mineralsäuren in ihre Componenten zerlegt. Sind jedoch die Kohlenstoffatome, wie in der Substanz

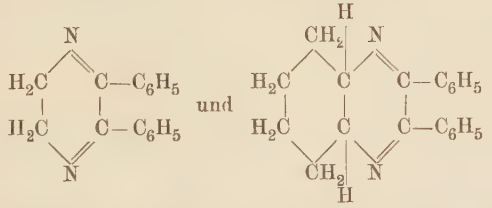


doppelt gebunden, so haben wir eine nicht durch Säuren in ihre Componenten zerlegbare Verbindung vor uns.

Die Stellung der anderen Doppelbindungen im Stickstoffkern muss ebenfalls auf die Eigenschaften der Verbindung einen Einfluss ausüben; es ist jedoch merkwürdig, dass die sämmtlichen folgenden Verbindungen:



die durch Säuren nicht in ihre Componenten zerlegt werden, zwei doppeltgebundene Kohlenstoffatome in einer Stellung haben, die der Stellung der vorhererwähnten Doppelbindung in α-β-Diphenylchinoxalin entspricht und dass die folgenden Verbindungen

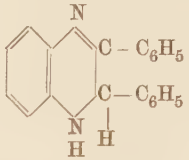


die diese Doppelbindung nicht besitzen, durch Säuren leicht zerlegbar sind.

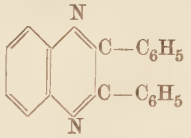
O. Fischer hat in einigen Fällen beobachtet, dass hydrirte Chinoxaline gefärbt sind.[1]) Die Verbindung, die durch die Einwirk-

1) Ber. 24, 719.

ung von Benzoin auf o-Phenylendiamin im Einschmelzrohr bei 160° bis 200° entsteht. α-n-Dihydro-α-β-Diphenylchinoxalin



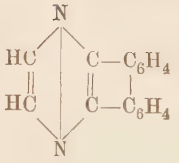
fluorescirt grünlich. Im Gegensatz hierzu ist die nicht hydrirte Verbindung



farblos und krystallisirt in silberglänzenden Blättchen. Die entsprechenden Verbindungen aus Aethylendiamin und Hexahydroorthophenylendiamin konnten nicht dargestellt werden, weil das Benzoin bei der Reaction Wasserstoff abspaltet und man die Benzilderivate erhält.

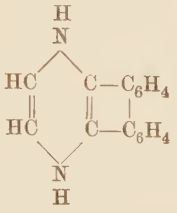
Eine Vergleichung der zwei Arten von Verbindungen, die die Chinone des Phenanthrens, Retens und Chrysens mit Aethylendiamin und die des Phenanthrenchinons mit Hexahydroorthophenylendiamin geben, zeigt, dass die hydrirten Verbindungen immer mehr gefärbt sind als die nicht hydrirten.

2,3-Phenanthropiazin



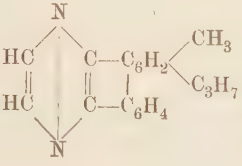
ist blassgelb.

2,3-Phenanthro-1,4-Dihydropiazin



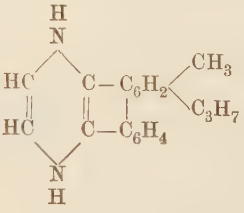
ist gelber.

Methylisopropylphenanthropiazin



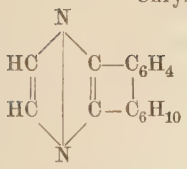
ist blassgelb.

Methylisopropylphenanthro-1,4-Dihydropiazin



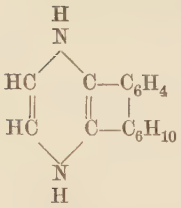
ist goldgelb.

Chrysopiazin



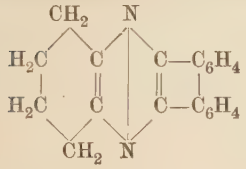
ist weiss.

Chryso-1,4-Dihydropiazin



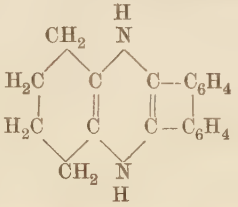
ist braunroth.

Bz.-Tetrahydro-α-β-Phenanthrochinoxalin



ist blassgelb.

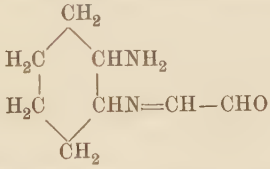
Bz.-Tetrahydro-n-Dihydro-α-β-Phenanthrochinoxalin



ist tiefgelb.

Beim Studium der hydrirten Chinoxaline wurde nicht vergessen, auch Glyoxal auf Hexahydroorthophenylendiamin einwirken zu lassen, in der Hoffnung, dass es gelingen möchte, das einfachste im Benzolkern hexahydrirte Chinoxalin darzustellen. Als man hierbei mit der Natriumbisulfit-Verbindung des Glyoxals arbeitete, wurde ein unerwartetes Resultat erhalten; es entsteht nämlich, zwar in schlechter Ausbeute, eine sauerstoffhaltige Base in Form gelber Nadeln, die gegen Licht oder Luft empfindlich sind. Die Verbindung, welche sich nicht umkrystallisiren liess, gab Werthe, welche auf die empirische Formel $C_{14}H_{25}N_3O$ oder $C_{14}H_{23}N_3O$ stimmten.

Zur Erklärung dieser unerwartet verlaufenden Reaction wurde auch das Verhalten des Hexahydroorthophenylendiamins zu freiem Glyoxal geprüft, wobei eine amorphe, sauerstoffhaltige Verbindung erhalten wurde, deren Analysen nur annähernd zur Formel



passen. Die Verbindung löst sich leicht in Mineralsäuren auf, scheint sich aber, da Alkalien sie nicht wieder ausscheiden, leicht zu zersetzen. Mit Phenylhydrazin und Essigsäure liefert dieselbe das Osazon des Glyoxals.

In Verbindung mit diesen Versuchen wurde auch die Einwirkung vom freien Glyoxal auf aromatische Diamine studirt; dabei stellte sich

heraus, dass o-Phenylendiamin und 1-, 3-, 4-Toluendiamin mit freiem Glyoxal keineswegs direct Chinoxaline bilden, sondern dass dabei amorphe gelbe in Wasser unlösliche Verbindungen auftreten, die leicht Wasser abspalten und dabei erst in die entsprechenden Chinoxaline übergehen. Die erwähnten amorphen Zwischenprodukte sind bisher noch nicht in hinreichend reinem Zustande erhalten worden, um eine zuverlässige Analyse damit auszuführen. Wie denn überhaupt alle die merkwürdigen Verbindungen, deren Enstehung ich bei der Einwirkung von Glyoxal auf die verschiedenen Orthodiamine der aromatischen und hydroaromatischen Reihe beobachtet habe, noch einer sorgfältigeren Bearbeitung bedürfen, wesshalb ich dieselben auch nur als Anhang dem experimentellen Theil dieser Arbeit beigefügt habe.

Experimenteller Theil.

Hexahydroanthranilsäureäthylester.

Dieser Ester wurde zuerst von Einhorn und Meyenberg erhalten.[1]) Er diente als Ausgangsmaterial für sämmtliche in dieser Arbeit beschriebenen neuen Substanzen. Bei der Darstellung des Esters in grösseren Mengen folgte ich im Wesentlichen der bekannten Vorschrift, jedoch habe ich einige kleine Verbesserungen der Methode angebracht, wesshalb ich es nicht für überflüssig erachte, dieselbe hier genau zu beschreiben.

Man reducirt auf einmal in getheilten Portionen 100 g technische Anthranilsäure in zwei 3-Liter-Kolben, welche mit einem weithalsigen gabelförmigen Aufsatz versehen sind. Je 50 g Säure, die zur Reduction 160 g Natrium bedürfen, werden zu 2 Litern Amylalkohol gebracht und zum Sieden erhitzt. Die Flammen werden dann ausgelöscht und man trägt durch die verticale Aufsatzröhre, die andere wird mit einem Kühler versehen, etwa 3 g Natrium in zwei Stücken ein. Sehr bald beginnt die Entwickelung von Ammoniak und in Folge einer weissen Ausscheidung trübt sich die Flüssigkeit. Zuerst ist die Reaction sehr heftig und darum wird das Natrium allmählich hineingeworfen; aber nachdem etwa 60 g des Metalls verbraucht sind, darf der Rest ziemlich rasch eingetragen werden. Die Kolben werden dann mit nicht zu grossen Flammen so lange erhitzt, bis etwas Natrium an die Oberfläche der Flüssigkeit gelangt und die Trübung verschwunden ist. Jetzt werden die Flammen ausgelöscht und beide Flaschen werden heftig geschüttelt, um das Natrium zu zerkleinern, das nunmehr auf dem Amylalkohol schwimmt. Wenn das Metall verschwunden ist, lässt man die Flaschen fünf Minuten stehen und giesst den Inhalt

1) Einhorn und Meyenberg, Ber. 27, 2470. Meyenberg, Inaug.-Dissertation, München 1894, S. 47.

von beiden auf 1500 g Eis. Die Operation bis zu diesem Punkt dauert drei bis vier Stunden. Nach erfolgter Abkühlung wird der Amylalkohol von dem Wasser getrennt und noch dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, welches in eine Schale gebracht und dann auf dem Wasserbad erhitzt wird, bis der gelöste Amylalkohol verdunstet ist, was nach $1^1/_2$ Stunden der Fall ist. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit setzt man viel gestossenes Eis hinzu und neutralisirt unter Umrühren mit reiner, mit etwas Eis versetzter Salzsäure, wobei man zweckmässig die Temperatur nicht über 20° steigen lässt und dafür sorgt, dass die Flüssigkeit schliesslich nur schwach sauer mit Methylorangelösung reagirt. Die saure Flüssigkeit wird mit Aether ein- oder zweimal ausgezogen, um Fettsäuren und etwas Harz zu entfernen. Hierauf wird sie auf dem Wasserbad eingeengt und gegen Ende des Verdunstens rührt man sie vermittelst eines von einer Wasserturbine getriebenen Rührers fortwährend durch, weil sich sonst eine Schicht Kochsalz bildet, die das Verdunsten verhindert. Die trockene Masse wird dann vier- bis fünfmal mit kochendem, absolutem Alkohol, welcher etwas Salzsäuregas enthält, extrahirt. Man destillirt etwa $^3/_4$ des Alkohols ab und leitet in die zurückbleibende alkoholische Lösung während drei Stunden trockenes Salzsäuregas ein. Zuletzt wird die alkoholische Flüssigkeit auf dem Wasserbad soweit eingedunstet, dass der Rückstand beim Erkalten zähflüssig wird. Dieser unreine, salzsaure Hexahydroanthranilsäureäthylester wird in nicht zu viel Wasser gelöst, wobei sich ein Harz ausscheidet, welches abfiltrirt wird. Nun extrahirt man dreimal mit Aether, um die entstandenen stickstofffreien Ester zu entfernen. Die Flüssigkeit wird jetzt bis auf -10^0 abgekühlt und mit concentrirter Aetzkalilösung, unter Umrühren alkalisch gemacht. Dann sättigt man sie mit kohlensaurem Kalium und extrahirt dreimal mit Aether. Die ätherischen Auszüge werden mit trockenem, schwefelsaurem Natrium vollständig getrocknet und der Aether abdestillirt, und hierauf der Ester im Vacuum destillirt, welcher nach Meyenberg[1]) unter 30 mm Druck bei 148°—151° siedet; man kann ihn indessen ganz ruhig ohne Thermometer überdestilliren. In der Regel habe ich das gesammte Destillat, welches unter 12 mm Druck bis zur Steigerung der Temperatur des Oelbades auf 180° überging, aufgefangen. Der so dargestellte Ester ist farblos und beinahe rein. Durch die Neutralisation mit Aetzkali wird trotz der niederen Temperatur ein Theil des Esters verseift, darum muss

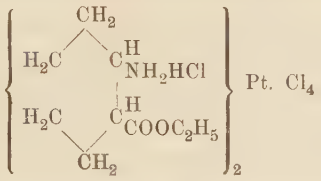
1) Dissertation S. 48.

man die alkoholische Flüssigkeit nach der Extraction nochmals mit Salzsäure neutralisiren und wie oben verarbeiten, wobei man noch weitere 10 % Ester gewinnt. Die gesammte Ausbeute beträgt 40 bis 50 % des Gewichts der angewandten Menge Anthranilsäure.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde es nicht selten nöthig, Hexahydroanthranilsäure und den zugehörigen Aethylester nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurden die Gold- und Platindoppelsalze der Säure und das Platindoppelsalz des Esters untersucht. Unglücklicherweise sind die Salze der Säure sehr leicht in Alkohol und Wasser löslich und konnten desshalb wegen der Schwierigkeit, welche sich ihrer Reinigung entgegensetzte, nicht vollständig untersucht werden.

Das Platinsalz der Säure ist ein blassgelbes und das Goldsalz ein grünstichig gelbes, krystallinisches Pulver. Im Gegensatz hierzu lässt sich das Platindoppelsalz des Esters besser characterisiren und da die Hexahydroanthranilsäure sich leicht esterificiren lässt, ist hierdurch ein Mittel gegeben, um die zwei Substanzen, den Ester und die Säure, in zweifelhaften Fällen schnell zu erkennen.

Platindoppelsalz des Hexahydroanthranilsäureäthylesters.



Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrirten Lösung des Hexahydroanthranilsäureesters in Salzsäure fällt das Platindoppelsalz in orangefarbigen, glimmerähnlichen Schuppen aus. In kaltem Wasser ist die Substanz fast unslöslich, in heissem löslich und schwer löslich in Alkohol. Man krystallisirt sie zweckmässig aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser um. Sie verpufft bei 219°—220°.

0,1563 g Substanz gaben 0,0402 g Platin.

Ber. für $C_{18}H_{36}N_2O_4PtCl_6$	Gef.
Pt 25,83	25,72 %

Es ist zu bemerken, dass der Hexahydro-p-dimethylamidobenzoësäureäthylester mit Platinchlorid und Salzsäure gemischt, das Platindoppelsalz der Säure gibt, d. h. er wird leichter als Hexahydroanthranilsäureester verseift, was Meyenberg schon bemerkt hat.[1]) Der letzterwähnte Ester wird ebenfalls unschwer verseift, z. B. schon

1) Inaug.-Dissertat. S. 65.

beim Stehen an der Luft, was folgendermassen bewiesen wurde. Etwas reiner, freier Ester wurde an der Luft drei bis vier Tage stehen gelassen, wobei er beinahe fest wurde. Die feste Substanz wurde mit absolutem Alkohol gewaschen, sie war dann ganz unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und schmolz unter Zersetzung bei 266°—267°. Der SP. der ganz reinen Säure liegt bei 272°—274°. Etwas so erhaltene Säure wurde in salzsäurehaltigem Alkohol gelöst und mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Auf Zusatz von Platinchlorid fiel nur das characteristische Platindoppelsalz des Hexahydroanthranilsäureäthylesters aus, welches unter Verpuffung bei 219°—220° schmolz.

Einwirkung von Brom auf Hexahydroanthranilsäure und deren Ester.

Man gibt tropfenweise unter Kühlung in Chloroformlösung 0,47 g Brom zu 0,5 g Hexahydroanthranilsäureäthylester, wobei die Farbe des Broms augenblicklich verschwindet, wenn nur die Hälfte der Bromlösung verbraucht wird. Nach Zusatz des gesammten Broms wird das Chloroform an der Luft verdunstet. Der zurückbleibende, wasserunlösliche, gelbe Rückstand ist wahrscheinlich ein Perbromid, weil er, mit schwefliger Säure behandelt, eine farblose Substanz gibt, woraus man unveränderten Ester abscheiden kann. Ein zweiter Versuch wurde ebenfalls, in Choroformlösung, mit derselben Menge beider Substanzen, in der Weise ausgeführt, dass man nach dem Zusammenbringen der Lösungen die Flüssigkeit auf dem Wasserbad unter Rückfluss erwärmte, bald schieden sich Krystalle aus, die sich durch längeres Kochen vermehrten und wobei die Bromfarbe fast verschwand. Nach dreistündigem Kochen wurde das Chloroform verjagt und der Rückstand aus einem Gemisch von Essigäther und Alkohol umkrystallisirt, hierbei wurden strahlenförmig angeordnete Nadeln erhalten, die bei ungefähr 195° unter Zersetzung schmelzen und das bromwasserstoffsaure Salz der Hexahydroanthranilsäure sind; denn wenn man Hexahydroanthranilsäure in Bromwasserstoff löst und auf dem Wasserbad eindunstet, entsteht dieselbe Substanz. Demnach wird bei der Einwirkung des Broms in der Wärme auf den Ester dieser theilweise zersetzt und auch verseift. Die so entstehende Säure verbindet sich mit dem sich bildenden Bromwasserstoff; es entsteht das bromwasserstoffsaure Salz der Hexahydroanthranilsäure. Dieses Salz ist sehr beständig. Wenn es mit Brom in molecularem Verhältniss in Eisessiglösung bei 180°—190° vier Stunden im Einschmelzrohr erhitzt wird, bleibt noch viel unveränderte Substanz zurück. Wenn man jedoch

Hexahydroanthranilsäure im Einschmelzrohr mit sechs Molekülen Brom drei Stunden hindurch bei 100°—150° und dann zwei Stunden bei 190° -200° erhitzt, wird die Amidogruppe abgespalten und brominirte Säuren entstehen. Da die Versuche aber angestellt wurden, um eine brominirte Hexahydroanthranilsäure zu erhalten, wurden dieselben nicht weiter fortgesetzt.

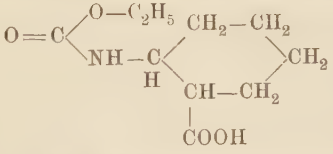
Einwirkung von Salpetrigsäure auf die Hexahydroanthranilsäure und deren Aethylester.

Nach der Behandlung der Hexahydroanthranilsäure mit salpetriger Säure erhielt Meyenberg durch Extraction der Reactionsflüssigkeit mit Aether einen gelbbraunen Syrup, woraus er durch Extraction mit Wasser Hexahydrosalicylsäure isolirte.[1])

Im Verlauf meiner Arbeit fand ich, dass die Ausbeute der Hexahydrosalicylsäure nur $^1/_3$ der Theorie beträgt. Der in Wasser unlösliche Theil des Syrups besteht nach dem Trocknen und Verdunsten seiner ätherischen Lösung aus einem nach Fettsäuren riechenden Oel, das innerhalb eines Jahres sich verdickte und theilweise erstarrte, aber jedoch nicht so vollständig, als dass es hätte genauer untersucht werden können.

Es ist Curtius bekanntlich gelungen, aus dem Amidoessigsäureäthylesterchlorhydrat mit Silbernitrat zuerst ein Nitrit und daraus den Diazoessigester darzustellen.[2]) Aehnlich hätte salzsaurer Hexahydroanthranilsäureäthylester ein Nitrit resp. einen hydroaromatischen Diazoester liefern können. Doch wenn man nach Curtius' Vorschrift mit dem Hexahydroanthranilsäureäthylester arbeitet, entsteht immer Hexahydrosalicylsäureester.

o-Urethanhexahydrobenzoësäure.*[3])



Man gibt 4 g Chlorameisensäureäthylester zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 2 g Hexahydroanthranilsäure in verdünnter Natron-

1) Ber. 24, 2472.

2) Ber. 16, 2230.

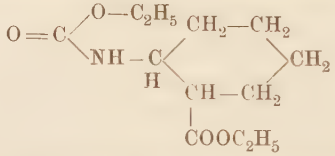
3) Die mit * bezeichneten Substanzen hat nach einer Mittheilung des Herrn Professors Einhorn Herr Dr. Gernstheim schon dargestellt und theilweise analysirt. Im Verlauf dieser Arbeit werden sie nochmal dargestellt und weiter untersucht.

lauge, schüttelt so lange, bis der Ester verschwunden ist und säuert dann mit Salzsäure an. Die ausfallende neue Verbindung wird abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Nach zweimaliger Krystallisation aus Essigäther bildet sie weisse Nadeln vom Schmelzpunkt $158^1/_2{}^0$. Die Substanz ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in kochendem, in Aether, Essigäther, Aceton und Benzol.

0,2125 g Substanz gaben 0,4337 CO_2 und 0,1530 H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{17}NO_4$	Gef.
C. 55,81 %	55,66 %
H. 7,91 %	8,01 %

o-Urethanhexahydrobenzoësäureäthylester.*



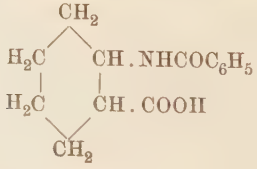
Man kann die o-Urethanhexahydrobenzoësäure in alkoholischer Lösung mit trockener Salzsäure leicht esterificiren; aber zweckmässiger verfährt man, um die in der Ueberschrift bezeichnete Verbindung zu erhalten, indem man statt der Hexahydroanthranilsäure den Ester verwendet. Nach dem Eintragen des Chlorameisensäureesters schüttelt man dabei so lange, bis die entstandenen Oeltropfen zu einer festen Masse erstarren, die abfiltrirt und auf Thon getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 70% der Theorie.

Die neue Verbindung krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser in weissen, strahlenförmig angeordneten Nadeln, welche bei 55° weich werden und bei 59°—60° schmelzen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Natronlauge und Säuren; aber löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

0,2336 g Substanz gaben 0,5083 g CO_2 und 0,1837 g H_2O.

Ber. für $C_{12}H_{21}NO_4$	Gef.
C. 59,26 %	59,34 %
H. 8,64 %	8,74 %

Monobenzoylhexahydroanthranilsäure.*

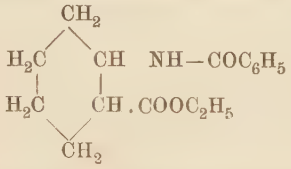


Die Darstellungsmethode ist analog derjenigen, die bei der o-Urethanhexahydroanthranilsäure zur Verwendung kam, indem man Benzoylchlorid anstatt Chlorameisensäureester benutzt. Die Substanz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 220°—221° schmelzen.

0,2165 g Substanz gaben 0,5398 g CO_2 und 0,1399 H_2O.

Ber. für $C_{14}H_{17}NO_3$	Gef.
C. 68,02 %	68,00 %
H. 6,88 %	7,18 %

Monobenzoylhexahydroanthranilsäureester.*



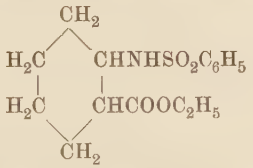
Dieser Ester wird aus der Monobenzoylhexahydroanthranilsäure durch Esterificiren oder durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hexahydroanthranilsäureester in analoger Weise dargestellt, wie man den o-Urethanhexahydrobenzoësäureäthylester gewinnt. Siehe Seite 46.

Der benzoylirte Ester ist unlöslich in Wasser, Säuren und Natronlauge, schwer löslich in Ligroin und löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Er krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol in Ligroin in Nadeln, die bei 131° schmelzen.

0,1901 g Substanz gaben 0,4909 g CO_2 und 0,1315 g H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{21}NO_3$	Gef.
C. 69,82 %	70,42 %
H. 7,64 %	7,68 %

Benzolsulfonhexahydroanthranilsäureäthylester.



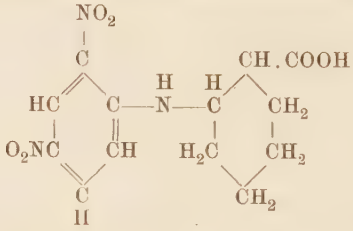
Diese Substanz wird ähnlich dem Monobenzoylhexahydroanthranilsäureester durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid, anstatt Benzoylchlorid, auf Hexahydroanthranilsäureäthylester gewonnen. Aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin krystallisirt dieselbe in kleinen, glasglänzenden, gut ausgebildeten, weissen Prismen, die sehr löslich

in Benzol, Alkohol, Chloroform und Essigäther und unlöslich in Wasser sind. Die Verbindung schmilzt bei 93° und wie die aus primären Diaminen dargestellten Monobenzolsulfonderivate ist sie auch in verdünnter Natronlauge löslich.[1])

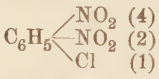
0,2954 g geben 12,6 cm N bei 19° und 722 mm.

Ber. für $C_{15}H_{21}O_4NS$	Gef.
N. 4,50 %	4,64 %

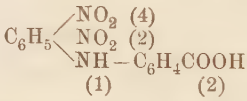
o-p-Dinitrophenylhexahydrophenylaminorthocarbonsäure.



Jourdan hat die Einwirkung von α-Dinitromonochlorbenzol



auf Anthranilsäure studirt[2]) und dabei die o-p-Dinitrodiphenylaminocarbonsäure



erhalten. Die Hexahydroanthranilsäure und ihr Ester zeigen ebenfalls die Fähigkeit, sich mit α-Dinitromonochlorbenzol umzusetzen, wobei Derivate des hexahydrirten Diphenylamins entstehen. Als Condensationsmittel benützte Jourdan bei der nicht hydrirten Säure Ammoniak; bei der hydrirten Säure liefert aber kohlensaures Kalium viel bessere Resultate. Man bringt 1 g Hexahydroanthranilsäure, 0,96 g kohlensaures Kalium und 1,72 g α-Dinitromonochlorbenzol zu 30 cm Sprit in der Kälte zusammen und setzt genügend Wasser hinzu, damit alles beim Erhitzen in Lösung geht; dann kocht man unter Rückfluss ca. $1^1/_2$ Stunden, wobei die Flüssigkeit rothgelb wird und hört mit dem Kochen erst auf, wenn der Rückstand, der beim Verdunsten einer kleinen Probe der Lösung hinterbleibt, vollständig in Soda löslich ist. Die Flüssigkeit wird dann mit etwas Wasser versetzt und der Alkohol verjagt. Hierbei erhält man einen Nieder-

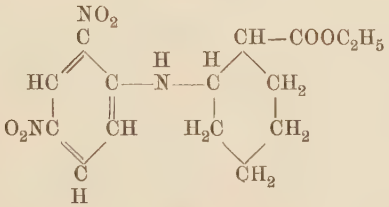
1) Hinsberg, Ber. 23, 2963.
2) Ber. 18, 1448.

schlag. Derselbe wird in warmem Soda aufgelöst, die Flüssigkeit abgekühlt und filtrirt, die freie Säure mit Salzsäure ausgefällt und nach wiederholtem Waschen mit Wasser aus heissem Sprit unter Zusatz von sehr wenig Eisessig umkrystallisirt. Man erhält sie dann in feinkörnigen, orangefarbigen Krystallen, die bei 241° zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen. Die Ausbeute an der Säure beträgt 42% der Theorie. Die Säure ist in Wasser unlöslich und schwer in absolutem Alkohol löslich.

0,2356 g Substanz gaben 0,4372 g CO_2 und 0,1064 H_2O.

Ber. für $C_{13}H_{15}N_3O_6$	Gef.
C 50,49%	50,60%
H 4,85	5,02

o-p-Dinitrophenylhexahydrophenylamin-orthocarbonsäureäthylester.



Die Einwirkung von α-Dinitromonochlorbenzol auf den Hexahydroanthranilsäureester findet wohl infolge der basischen Eigenschaften desselben ohne Condensationsmittel statt. Der Ester löst bei Wasserbadtemperatur α-Dinitromonochlorbenzol ohne Lösungsmittel auf und die Flüssigkeit wird gelb. Die Reactionsmasse wird einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und erstarrt beim Abkühlen ganz fest. Durch wiederholte Krystallisation aus einem Gemisch von Methyl- und Aethylalkohol erhält man die Substanz in Form schöner strahlenförmig gruppirter Nadeln, die eine grünstichig gelbe Farbe haben und bei 136—137° schmelzen. Sie ist löslich in Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser und Soda und kaltem Ligroin, hingegen ist sie in siedendem Ligroin etwas löslich.

0,1796 g gaben 0,3509 g CO_2 und 0,0931 g H_2O.
0,2368 g gaben 25,9 cm N bei 10° und 726 mm.

Ber. für $C_{15}H_{19}N_3O_6$	Gef.
C 53,41%	53,28%
H 5,64	5,76
N 12,46	12,51

Einwirkung von Chloral auf Hexahydroanthranilsäure und den Ester.

Wenn man Chloral zu Hexahydroanthranilsäure oder deren Ester bringt, so wird das Eintreten einer Reaction durch die beträchtliche Wärmeentwickelung, die sich bemerkbar macht, angezeigt. Aus dem Ester wird hierbei eine dicke, wasserunlösliche, ätherlösliche Flüssigkeit gewonnen, die aber selbst beim Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirt. Das Produkt aus der Säure und Chloral zerfällt mit Wasser in Chloral und Hexahydroanthranilsäure.

Einwirkung von Nitrosobenzol auf Hexahydroanthranilsäureäthylester.

0,5 g Ester und 0,35 g Nitrosobenzol wurden in absolutem Alkohol gelöst und 25 Minuten unter Rückfluss gekocht, bis die grüne Lösung sich schmutzigbraun färbte. Die Flüssigkeit liess man dann im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten, wobei ein Rückstand hinterblieb, der nach dem Reinigen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Wasser beim Abkühlen Krystalle absetzte, die durch eine geringe Verunreinigung ein wenig gefärbt erscheinen und bei 36—37 ° schmolzen und nichts anders als Azoxybenzol sind, was auch die Analysen bestätigen.

0,1758 g gaben 0,4667 CO_2 und 0,0811 H_2O.
0,1518 g gaben 19,6 cm N bei 12 ° und 706 mm.

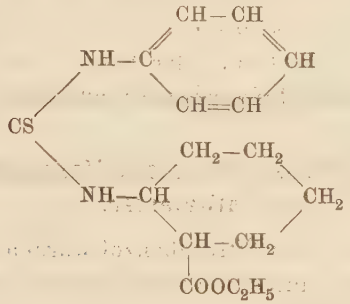
Ber. für $(C_6H_5)_2N_2O$	Gef.
C 72,73 %	72,40 %
H 5,05	5,13
N 14,14	14,25

Einwirkung von Phenylsenföl auf die Hexahydroanthranilsäure und den Ester.

Wenn Hexahydroanthranilsäure und Phenylsenföl in molecularen Verhältnissen im Oelbad erhizt werden, findet keine Reaction statt, bevor die Temperatur nicht auf 120—126 ° gestiegen ist. Dann entwickelt sich aber auch ein Gas, welches Barytwasser augenblicklich trübt. Die Reactionsmasse besteht nun aus zwei Substanzen, von welchem die eine in kohlensaurem Natrium löslich, die andere darin nicht löslich ist. Die beiden Produkte konnten jedoch nicht krystallisirt erhalten werden. Als die Reaction in wässeriger Acetonlösung ausge-

führt wurde, bekam man dieselben Produkte. Da die Hexahydroanthranilsäure so leicht Kohlensäure abgibt, wurde der analoge Versuch mit dem Ester und zwar mit gutem Erfolge durchgeführt.

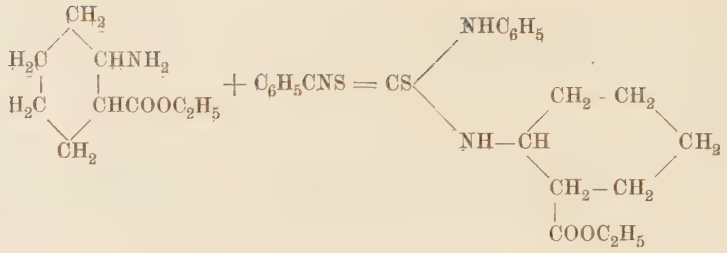
o-Phenylthiouraminohexahydrobenzoësäureäthylester.



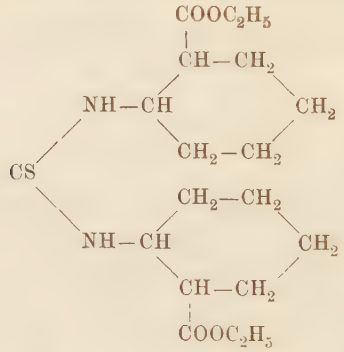
Hexahydroanthranilsäureäthylester und Phenylsenföl reagiren sehr heftig und es wurde daher zweckmässiger gefunden, bei der Reaction beide in Aceton zu lösen. Man giesst nach und nach in einem offenen Gefäss unter Rühren eine Lösung von 0,79 g Phenylsenföl in Aceton zu einer Lösung von 1 g Hexahydroanthranilsäureester in demselben Lösungsmittel. Das Gemisch erwärmt sich freiwillig; in dem Tempo, in welchem das Aceton verdunstet, scheiden sich sehr bald Krystalle aus, bis die weisse Masse schliesslich vollständig fest wird. Man verdunstet das noch anhaftende Aceton dann auf dem Wasserbad und krystallisirt die in annähernd theoretischer Menge entstandene neue Substanz aus einem Gemisch von Aceton und Ligroin dreimal um. Sie besteht dann aus mikroskopischen Nadeln, die bei 162—163° schmelzen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Soda, leicht löslich in Chloroform, Aethyl- und Methylalkohol und Aceton, löslich in Benzol und Aether und nur wenig löslich in kochendem Ligroin.

0,1814 g gaben 0,4157 g CO_2 und 0,1208 g H_2O.
0,3046 g gaben 24,8 ccm N bei 9° und 723 mm.
0,3213 g gaben 0,2408 $BaSO_4$.

Ber. für $C_{16}H_{22}N_2O_2S$	Gef.
C 62,75 %	62,50 %
H 7,19	7,40
N 9,15	9,31
S 10,46	10,30



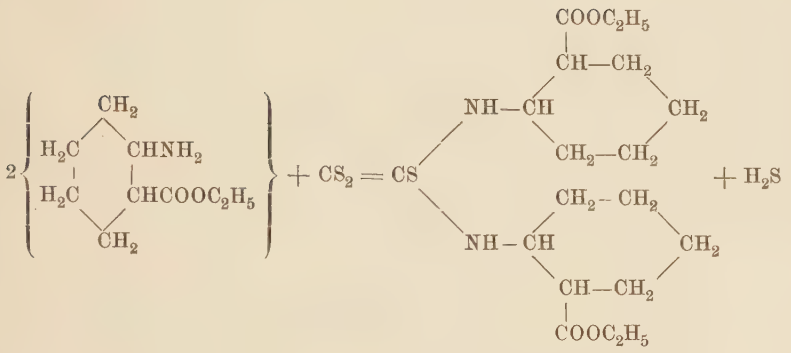
o-Thioharnstoffhexahydrobenzoësäureäthylester.



Wie Anilin oder Metaamidobenzoësäure gibt der Hexahydroanthranilsäureester mit Schwefelkohlenstoff einen Sulfoharnstoff, indessen verläuft die Reaction nicht so glatt, wie beim Anilin. 2 g Ester, 5 g Schwefelkohlenstoff und 5 g absoluter Alkohol werden unter Rückfluss auf dem Wasserbad circa 10 Stunden hindurch in gelindem Sieden erhalten, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt. Man dunstet die Flüssigkeit dann ein und erhält einen zähen Rückstand, der mit Wasser verrieben und in Spritlösung einige Zeit mit Thierkohle gekocht wird. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt dann der Sulfoharnstoff aus. Er wird auf Thon gebracht und zwei- oder dreimal aus 80 % Alkohol umkrystallisirt, wobei nun weisse Nadeln entstehen, welche schon bei 123° erweichen und bei 133° schmelzen. Die Verbindung ist sehr schwer zu reinigen und die Ausbeute schlecht. Der o-Thioharnstoffhexahydrobenzoësäureester ist unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr löslich in Chloroform und absolutem Alkohol.

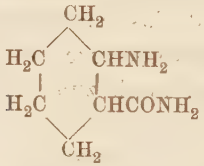
0,2083 g Substanz gaben 0,4504 g CO_2 und 0,1604 g H_2O.
0,3434 g Substanz gaben 23,5 ccm N bei 8° und 702 mm.
0,2698 g Substanz gaben 0,1545 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{19}H_{32}N_2O_4S$	Gef.
C 59,37 %	58,96 %
H 8,33	8,56
N 7,29	7,53
S 8,33	7,87



Zweiter Theil.

Hexahydroanthranilsäureamid.



Es wurde zuerst probirt, das Säureamid aus der Säure auf analoge Weise darzustellen, wie Aschan das Säureamid der Tetrahydrobenzoësäure erhalten hat,[1]) d. h. durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und darauffolgende Behandlung des Reactionsprodukts mit starkem Ammoniak; die Bemühungen blieben jedoch ohne Erfolg, auch als man statt mit der Säure mit dem Hexahydroanthranilsäureester operirte. Der Versuch misslang ohne Zweifel wegen der Anwesenheit der Amidogruppe in der Säure. Es wurde constatirt, dass durch Erwärmen der Letzteren mit Phosphorpentachlorid, besonders in Gegenwart von Phosphoroxychlorid, Ammoniumchlorid in beträchtlichen Mengen entstand.[2])

Starkes alkoholisches Ammoniak greift den Ester selbst nach wochenlangem Stehen bei Zimmertemperatur nicht an, doch findet beim Erhitzen im Einschmelzrohr eine Reaction statt. Günstige Versuchsbedingungen waren jedoch auch in diesem Fall nicht zu erreichen und es blieb die Ausbeute an Amid nur unbefriedigend, hauptsächlich desshalb, weil sich die Abspaltung der Amidogruppe des Hexahydroanthranilsäureesters, welches die Bildung von Tetrahydrobenzoësäureester zur Folge hatte, nicht vermeiden liess. Erst durch Verwendung von bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak, welches circa

1) Ann. 271, 241.

2) Dieselbe Bildung von Ammoniumchlorid wurde bei der Einwirkung von PCl_5 und $POCl_3$ auf Anthranilsäure bemerkt.

25 % Ammoniakgas enthält und also viel stärker als das äthylalkoholische Ammoniak ist, welches circa 14 % Ammoniak enthalten konnte, wurden bessere Resultate erzielt.

Die beste Ausbeute an Amid bekommt man, wenn man die folgende Darstellungsmethode benutzt, die das Resultat von mehr als 20 Versuchen ist. 10 g Hexahydroanthranilsäureäthylester werden mit 20 g methylalkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr in der Weise erhitzt, dass man im Zeitraum von circa $1^1/_2$ Stunden die Temperatur von etwa 15° auf 145° aufsteigen und dieselbe dann bei 140—145° 7 Stunden stehen lässt. Die Flüssigkeit ist nach dem Erkalten dann nur wenig gefärbt und beim Oeffnen des Rohrs ist auch nur wenig Druck vorhanden. Man giesst die Flüssigkeit alsdann in eine Schale, verdunstet den Alkohol und das Ammoniak zuerst auf dem Wasserbad und zuletzt über Schwefelsäure im Vacuum. Der Inhalt der Schale erstarrt bald krystallinisch zum Amid, das mit einem bräunlich gefärbten Oel durchtränkt ist, welches aus unverändertem Hexahydroanthranilsäureester und entstandenen Tetrahydrobenzoësäureester besteht und durch dreimaliges Waschen mit viel Aether entfernt werden kann. Das hierdurch beinahe weiss gewordene Amid wird auf ein Filter gebracht und noch dreimal mit Aether unter Anwendung der Saugpumpe gewaschen, auf Thon gebracht und getrocknet. Die Ausbeute an Hexahydroanthranilsäureamid beträgt 45—50 % der Theorie. Das Rohprodukt ist für die meisten Zwecke direkt verwendbar. Um dasselbe vollständig zu reinigen, wird es zweimal aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei man schöne verfilzte Nädelchen erhält, welche bei 153,5° schmelzen. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methyl- und Aethylalkohol und Chloroform, etwas löslich in Aceton, hingegen unlöslich in Essigäther, Ligroin, Benzol und Aether. Sie bräunt Curcume-Papier und entfärbt Kaliumpermanganat.

0,0922 g gaben 15,85 ccm N bei 9,5° und 722 mm.

Ber. für $C_7H_{14}N_2O$	Gef.
N 19,72 %	19,57 %.

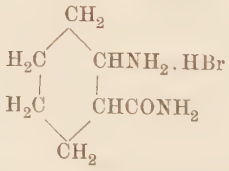
Zur Untersuchung des ätherischen Filtrats, welches man bei der Darstellung des Hexahydroanthranilsäureamids bekommt, wird die Hälfte des Aethers zunächst abdestillirt und der Rückstand hierauf dreimal mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Die saure Lösung enthält das salzsaure Salz des unangegriffenen Hexahydroanthranilsäureester, aus welchem sich der freie Ester nach bekannter Methode leicht isoliren lässt. Die ätherische Flüssigkeit enthält den Tetrahydro-

benzoësäureester, dessen Menge ungefähr 20—30 % des angewendeten Hexahydroanthranilsäureesters beträgt. Der Tetrahydrobenzoësäureester, der nach dem Verdunsten der Lösungsmittel als Oel hinterbleibt, wird mit alkoholischem Kali nach Aschans Vorschrift[1]) verseift und aus der gebildeten, nach Tetrahydrobenzoësäure riechenden Säure mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak das Säureamid dargestellt. Es schmolz constant bei 133—134°. Der Schmelzpunkt desselben liegt also ungefähr in der Mitte zwischen denen des Δ_2-Tetrahydrobenzamids resp. des Benzamids, die beide bei 128° liegen und dem des Δ_2-Tetrahydrobenzamids, der bei 144° liegt. Als Meyenberg den rohen Hexahydroanthranilsäureester unter gewöhnlichem Druck destillirte, erhielt er ebenfalls einen stickstofffreien Ester, der ein Amid vom SP. 133—134° gab. Er nahm an, dass er das Δ_2-Tetrahydrobenzoësäureamid in der Hand hatte und schrieb den niederen Schmelzpunkt desselben einer Beimengung von Benzamid zu.[2])

Es ist daher wahrscheinlich, dass der Hexahydroanthranilsäureester beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak theilweise Ammoniak in derselben Weise abspaltet, wie beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck im feuchten Zustand.

Vom Hexahydroanthranilsäureamid wurden die folgenden charakteristischen Salze dargestellt.

Bromwasserstoffsaures Salz.



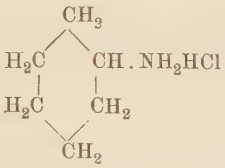
Man löst das Amid in etwas Alkohol, setzt Aether hinzu und leitet durch die Flüssigkeit unter Eiskühlung Bromwasserstoff. Das ausgefällte Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol in weissen prismatischen Nadeln und schmilzt bei 257—259° zu einer braunen Flüssigkeit. In Wasser ist es sehr leicht löslich.

0,2514 g Substanz gaben 0,2103 g AgBr.

Ber. für $C_7H_{15}N_2OBr$	Gef.
Br 35,87 %	35,60 %.

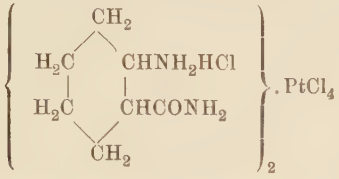
1) Ann. 271, 241 ff.
2) Dissertation S. 48.

Das salzsaure Salz des Hexahydroanthranilsäureamides



ist dem bromwassersauren Salz sehr ähnlich und schmilzt bei 251° bis 256° zu einer braunen Flüssigkeit.

Platindoppelsalz.

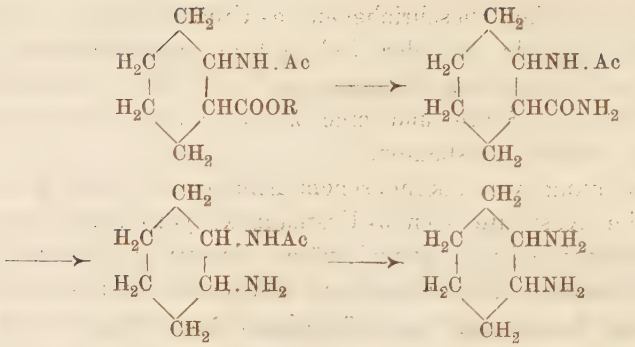


Man löst das Hexahydroanthranilsäureamid, um Verseifung zu vermeiden unter Eiskühlung in verdünnter Salzsäure auf und setzt einen Ueberschuss von 10 % Platinchloridlösung hinzu. Bald scheiden sich blassorange gefärbte schuppenförmige Kryställchen aus, die bei 234—237° verpuffen. Die Substanz ist kaum löslich in kaltem, mehr löslich in heissem Wasser und beinahe unlöslich in kochendem Alkohol. Zur Analyse wurde sie einmal aus Wasser umkrystallisirt.

0,1437 g Substanz gaben 0,0402 g Pt.

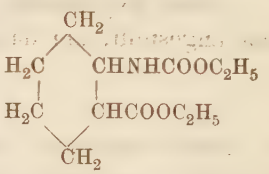
Ber. für $C_{14}H_{30}N_4O_2PtCl_6$	Gef.
28,00 %	27,98 %.

Das Hexahydroanthranilsäureamid diente mir als Ausgangsmaterial für die Darstellung des hydrirten Orthophenylendiamins. Es war mir daher daran gelegen, dasselbe in möglichst guter Ausbeute aus der Hexahydroanthranilsäure oder deren Ester zu erhalten. Es ist jedoch schon bemerkt worden, dass bei der vorstehend beschriebenen Methode, die zum Amid führte, sehr viel Hexahydroanthranilsäureester verloren geht. Von der Hoffnung geleitet, dass die acylirten Hexahydroanthranilsäuren resp. ihre Ester sich vielleicht unter Vermeidung der Abspaltung von Ammoniak in acylirte Hexahydroanthranilsäureamide würden überführen lassen, wurde die Darstellung der letzteren angestrebt. Durfte man doch erwarten, von ihnen aus über die entsprechenden Monoacylverbindungen zum hexahydrirten o-Phenylendiamin im Sinne folgender Symbole zu gelangen.

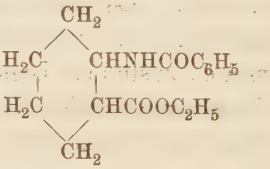


Drei acylirte Hexahydroanthranilsäureester nämlich

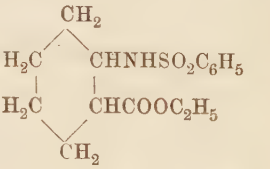
o-Urethanhexahydrobenzoësäureester . . . .



Monobenzoylhexahydroanthranilsäureester . .



und Monobenzolsulfonhexahydroanthranilsäure-ester . . . . . .



sind schon von Einhorn, Gernstheim und auch von mir im Verlauf dieser Arbeit studirt worden.

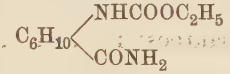
Einwirkung von Ammoniak auf o-Urethanhexahydrobenzoësäureäthylester.

Der Ester wurde im Rohr mit wässerigem Ammoniak fünf Stunden lang auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich in geringer Menge Nadeln aus, die unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig sind, woraus sie sich in silberglänzenden Nadeln abscheiden, die noch nicht bei 277° schmelzen. Die ammoniakalische Flüssigkeit enthält o-Urethanhexahydrobenzoësäure, welche mit Salzsäure ausgefüllt und aus Wasser umkrystallisirt wurde. Sie schmilzt bei 158,5° und stimmt in allen ihren Eigen-

schaften mit der schon beschriebenen o-Urethanhexahydrobenzoësäure überein. Als der in der Ueberschrift genannte Ester mit wässerigem Ammoniak sechs Stunden auf 110—120° erhitzt wurde, bekam man dieselbe Säure und eine zweite unbekannte Substanz, aber beide in geringen Ausbeuten.

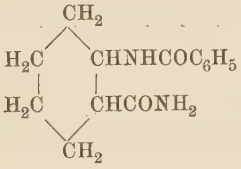
Die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak wurde gar nicht probirt, da die Ausbeute vom o-Urethanhexahydrobenzoësäureester überhaupt nicht befriedigend ist und spätere Erfahrung mit dem Monobenzoylhexahydroanthranilsäureester und dem Benzolsulfonester lehrten, dass man durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak bessere Resultate als mit alkoholischem Ammoniak erhält. (Siehe Seite 61.)

Diese Experimente mit o-Urethanhexahydrobenzoësäureester wurden angestellt, um das Amid



in guter Ausbeute zu erhalten und, da die vorläufigen Versuche ergaben, dass die richtige Bestimmung der Versuchsbedingungen schwierig sei, versuchte ich das Monobenzoylhexahydroanthranilsäureamid darzustellen. Dieses Amid wurde zuerst durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid und Ammoniak auf das Monobenzoylhexahydroanthranilsäureester dargestellt.

Monobenzoylhexahydroanthranilsäureamid.



Man reibt äquimoleculare Mengen des benzoylirten Esters und Phosphorpentachlorid zusammen, setzt etwas Phosphoroxychlorid dazu und rührt so lange durcheinander, bis die erst zähflüssig gewordene Masse wieder fest wird; dann erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbad und trägt die abgekühlte Reactionsmasse in sehr starkes Ammoniak ein, wobei ein weisser Niederschlag ausfällt. Derselbe wird mit viel kochendem Sprit extrahirt und heiss filtrirt. Aus dem Spritauszuge, dessen Volumen durch Destillation eingeengt werden muss, scheiden sich beim Stehen in geringer Ausbeute flockige Krystalle aus, die aus verfilzten, mikroskopisch kleinen Nadeln bestehen. Die Substanz ist sofort analysenrein, schmilzt bei 270° und verflüchtigt

sich dabei; sie ist entweder gar nicht oder doch nur sehr schwer in den gebräuchlichen Solventien löslich.

0,1707 g Substanz gaben 0,4265 g CO_2 und 0,1158 g H_2O.
0,1032 g Substanz gaben 10,7 ccm N bei 18° und 719 mm.

Ber. für $C_{14}H_{18}N_2O_2$	Gef.
C 68,29 %	68,15 %
H 7,32	7,54
N 11,38	11,33

Da die durch diese Methode erzielte Ausbeute an Amid äusserst unbefriedigend war, so wurde die Einwirkung von wässerigem und alkoholischem Ammoniak auf dem Monobenzoylhexahydroanthranilsäureäthylester, jedoch ohne günstigeren Erfolg probirt. Die angestellten Versuche seien nur kurz beschrieben. In jedem Falle wurde das Reactionsprodukt nach dem charakteristischen Monobenzoylhexahydroanthranilsäureamid untersucht und wurde dasselbe nicht gefunden, so führte ich die Versuche nicht weiter.

Wenn man den benzoylirten Ester mit wässerigem Ammoniak drei Stunden auf 140° im Einschmelzrohr erhitzt, entsteht nicht das erwartete substituirte Amid

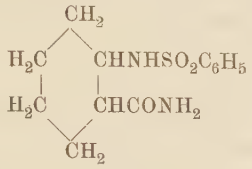
welches sich leicht erkennen lässt (siehe Seite 59). Darum wurde von einer weiteren Untersuchung der Reactionsmasse Abstand genommen. Bei sechsstündigem Erwärmen des benzoylirten Esters mit wässerigem Ammoniak im Einschmelzrohr entsteht sehr wenig Amid und viel von der benzoylirten Säure

Bei sechsstündigem Erwärmen mit methylalkoholischem Ammoniak auf 120° liefert der benzoylirte Ester kein Amid.

Einwirkung von Ammoniak auf Monobenolsulfonhexahydroanthranilsäureäthylester.

Wenn der in der Ueberschrift genannte Ester mit wässerigem Ammoniak fünf Stunden auf 138—144° im Einschmelzrohr erhitzt wird, erstarrt nach dem Abkühlen die ammoniakalische Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Die Krystalle wurden abfiltrirt, auf Thon getrocknet und aus Sprit umkrystallisirt. Die so erhaltenen weissen Nadeln, die 50 % der angewendeten Menge des Esters betragen, sind

unlöslich in Benzol, Salzsäure und Wasser und schmelzen bei 215° bis 216° zu einer klaren Flüssigkeit. Die Stickstoffbestimmung zeigt an, dass das Monobenzolsulfonhexahydroanthranilsäureamid

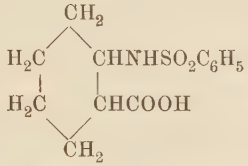


vorliegt.

0,1854 g gaben 17,05 ccm N bei 16° und 711 mm.

Ber. für $C_{13}H_{18}N_2SO_3$	Gef.
N 9,93 %	10,02 %

Benzolsulfonhexahydroanthranilsäure.



Das ammoniakalische Filtrat des eben genannten Amids scheidet auf Zusatz von Salzsäure die Benzolsulfonhexahydroanthranilsäure ab, sie wurde mit Wasser gewaschen und aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sie sich in strahlenförmig angeordneten Nadeln aus, die bei 165° zu erweichen beginnen und bei 179° schmelzen. Die Substanz, die von Sodalösung leicht aufgenommen wird, ist löslich in Benzol und Alkohol, jedoch unlöslich in Ligroin. Aus der Analyse geht hervor, dass die Säure wahrscheinlich auch eine Spur einer Verunreinigung enthält.

0,1738 g Substanz gaben 0,3486 g CO_2 und 0,0866 g H_2O.

Ber. für $C_{13}H_{17}NSO_4$	Gef.
C 55,12 %	54,70 %
H 6,01	5,54

Nach sechsstündigem Erhitzen des Monobenzolsulfonhexahydroanthranilsäureäthylester mit wässerigem Ammoniak im Einschmelzrohr auf 110—120° entsteht eine Spur des Monobenzolsulfonhexahydroanthranilsäureamids und etwas mehr von der entsprechenden Säure.

Nach sechsstündigem Erhitzen des Esters mit methylalkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr auf 120° erhält man nur ganz geringe Mengen einer festen Substanz. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Ammoniak auf den Benzolsulfonhexahydroanthranilsäureester wurde

auch probirt; sie blieb jedoch ohne Erfolg, denn es wurde nur unveränderte Substanz zurückgewonnen.

Nach diesen Erfahrungen wurden die Bemühungen, ein substituirtes Hexahydroanthranilsäureamid in guter Ausbeute darzustellen, als aussichtslos aufgegeben.

Einwirkung von unterbromigsaurem Kalium auf Hexahydroanthranilsäureamid.

5,8 g rohes Amid werden in sehr wenig Wasser gelöst und unter 0° abgekühlt. Kurz vorher stellt man eine Lösung von unterbromigsaurem Kalium in der Weise dar, dass man zu 78,4 g 23 % Kalilauge, welche auf —10° abgekühlt ist, 6,5 g Brom fügt. Diese ebenfalls stark abgekühlte Flüssigkeit wird mit der Lösung des Säureamids unter Rühren schnell gemischt und dann auf dem Wasserbad erwärmt. Bei 25° beginnt die vorher klare Flüssigkeit sich gelinde zu trüben, man entfernt sie nun von dem Wasserbad, die Temperatur steigt jetzt von selbst auf 45° und gleichzeitig erstarrt die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Krystallen breiartig. Sie wird jetzt unter Umrühren schnell abgekühlt, worauf man die Krystalle mit der Saugpumpe abfiltrirt und nach dem Abwaschen mit wenig kaltem Wasser auf Thon bringt. Die Ausbeute an der neuen Verbindung beträgt 5,1 g, das sind 89 % der Theorie. Das Rohprodukt, welches für die meisten Zwecke direkt verwendbar ist, wird zur vollständigen Reinigung zweimal aus Wasser oder Essigäther umkrystallisirt. Aus Letzterem scheidet es sich in weissen glimmerähnlichen Blättchen ab, die bei 231—232° schmelzen und bei viel höherer Temperatur, ohne Zersetzung in Blättchen sublimiren. Die Verbindung ist in Alkohol, Essigäther, Wasser und Chloroform besonders in der Wärme löslich, unlöslich in Ligroin, Benzol und Aether. Sie wird von verdünnter und concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure in der Kälte aufgelöst und aus den kalten, nicht zu stark verdünnten sauren Lösungen durch Natronlauge wieder unverändert ausgefüllt, woraus hervorgeht, dass der Substanz schwach basische Eigenschaften zukommen. Beim Einleiten von trockener Salzsäure in ihre Chloroformlösung fällt kein Salz aus, nach dem Verdunsten der Flüssigkeit findet man die unveränderte Verbindung wieder vor. Beim Erwärmen mit concentrirten Mineralsäuren spaltet sich Kohlensäure aus der Verbindung ab und ein Salz des Hexahydroorthophenylendiamins bleibt in Lösung. Die Substanz reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Siedehitze.

1. 0,1518 g Substanz gaben 0,3324 g CO_2 und 0,1205 g H_2O.
2. { 0,1556 g Substanz gaben 0,3423 g CO_2 und 0,1220 g H_2O.
   { 0,1368 g Substanz gaben 23,65 ccm N bei 7,5° und 727 mm.

No. 1. Die Substanz wurde einmal aus Wasser umkrystallisirt.
No. 2. Die Substanz wurde zweimal aus Wasser umkrystallisirt.

Ber. für $C_7H_{12}N_2O$	Ber. für den Harnstoff $C_{14}H_{26}N_4O_2$	Gefunden 1.	2.
C 60,00 %	59,57 %	59,71 %	59,99 %
H 8,57	9,22	8,82	8,71
N 20,00	19,86	—	20,00

Aus den Ergebnissen dieser Analysen lässt sich mit Sicherheit nicht entscheiden, ob der vorliegenden Verbindung die empirische Zusammensetzung $C_7H_{12}N_2O$ zukommt, oder ob sie etwa den Hexahydroanthranylo-Phenylendiaminharnstoff von der Zusammensetzung

$$OC\begin{matrix}\diagup NHC_6H_{10}NH_2\\ \diagdown NHCOC_6H_{10}NH_2\end{matrix}$$

darstellt, dessen Bildung bei der Reaction vermuthet werden dürfte. Siehe Einleitung.

Die folgende Moleculargewichtbestimmung brachte die gewünschte Aufklärung.

Beckmann'sche Siedepunktmethode. Als Lösungsmittel diente Chloroform [1])

$$M = \frac{k\delta}{L\Delta}$$

Versuche Data

M = Molec. Gew.
k = Konstante 3660
δ = Gew. der genommenen Substanz { (1) 0,2060 g; (2) 0,3847 g
L = Gew. der Lösungsmittel 61,70 g
— Correctur
Δ = Erhöhung der Sd.-P. { (1) 0,086°; (2) 0,163°

No. 1 $M = \frac{3660 \times 0{,}2060}{61{,}70 \times 0{,}086} =$ 142

No. 2 $M = \frac{3660 \times 0{,}3847}{61{,}70 \times 0{,}163}$ 140

2 | 282

141

1) Richter's Org. Chemie I, 19.

Ber. für $C_7H_{12}N_2O$	für $C_{14}H_{26}N_4O_2$	Gef.
140	282	141

Nitrosoderivat. $C_7H_{11}N_2O.NO$.

Man löst das Zwischenprodukt, wie ich die Substanz $C_7H_{12}N_2O$, welches vom Hexahydroanthranilsäureamid zum Hexahydroorthophenylendiamin führt, kurz nennen will, in verdünnter Schwefelsäure auf, und setzt eine 10prozentige Lösung von Natriumnitrit dazu. Bald scheidet sich ein feines gelbes krystallinisches Pulver, allerdings in schlechter Ausbeute, aus, welches mehrere mal mit Wasser gewaschen und gleich auf Thon getrocknet wird. Man löst dasselbe in warmem Chloroform (nicht kochendem) und giesst die Lösung in viel Ligroin, wobei sich die Nitrosoverbindung in kleine Schuppen ausscheidet, die bei 65° verpuffen. Diese Substanz ist eine Mononitrosoverbindung und gibt die Liebermann'sche Reaction sehr gut. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Methylalkohol, Essigäther und Chloroform. Die Verbindung wird in der Kälte durch Soda zersetzt und liefert dann ein stechend riechendes Oel.

0,0998 g gaben 22,65 ccm N bei 15° und 714 mm.

Ber. für $C_7H_{11}N_3O_2$	Gef.
N 24,85 %	24,94 %

Monobenzoylderivat. $C_7H_{11}N_2OCOC_6H_5$.

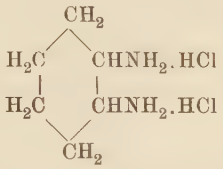
Der Versuch, ein Benzoylderivat des Zwischenprodukts in der gewöhnlichen Weise, nach Schotten-Baumann darzustellen, schlug fehl und war auch unbequem, weil die Substanz in kalten Alkalien beinahe unlöslich ist; derselbe gelang jedoch schliesslich, als man in Pyridinlösung arbeitete. Man löst 0,3 g der Substanz in Pyridin und setzt dazu unter Eiskühlung die zwei Molekülen entsprechende Menge, nämlich 0,6 g Benzoylchlorid, und lässt nun die Flüssigkeit 18—20 Stunden stehen. Schon nach einer Stunde röthet sich dieselbe etwas. Nach der abgelaufenen Zeit verdünnt man mit etwas Wasser, kühlt gut ab und säuert mit Salzsäure an, wobei ein weisser Niederschlag ausfällt, der abfiltrirt wird. Derselbe wird nach einander mit Soda, Wasser, Salzsäure und nochmals mit Wasser gewaschen, um Benzoësäure und Pyridin zu entfernen. Die rohe Benzoylverbindung wird nun auf Thon gut getrocknet, nach zweimaliger Krystallisation aus einem Gemisch von Aceton und Ligroin ist sie rein und bildet nun weisse Krystalle, welche aus sehr kleinen verfilzten Nadeln bestehen, die im trocknen Zustand sehr elektrisch sind und bei 187° schmelzen.

Die Substanz ist in Alkohol leicht löslich, löslich in Aceton, Chloroform, Essigäther und Benzol, unlöslich in Ligroin, Aether, Wasser und Salzsäure.

0,1195 g gaben 0,3004 g CO_2 und 0,0728 g H_2O.

Ber. für $C_7H_{11}N_3O_2COC_6H_5$	Gef.
C 68,85	68,54
H 6,56	6,77

Einwirkung von Salzsäure und 25 % Natronlauge auf das Zwischenprodukt $C_7H_{12}N_2O$. Salzsaures Hexahydroorthophenylendiamin.



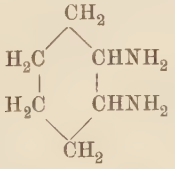
Wenn man die Verbindung $C_7H_{12}N_2O$ mit concentrirter Salzsäure erhitzt, so löst sie sich auf und schon bei 40 – 50° findet eine Gasentwickelung statt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit bleibt eine neue Substanz zurück, die in einem Gemisch von Sprit und wenig Wasser gelöst wird. Aus dieser Lösung fällt Essigäther, das salzsaure Hexahydroorthophenylendiamin in weissen, feinkörnigen Kryställchen aus, die bei 280° noch nicht schmelzen und wenig oder gar nicht löslich in absolutem Alkohol sind.

0,2166 g gaben 0,3296 g AgCl.

0,1762 g gaben 23,8 ccm N bei 12° und 722 mm.

Ber. für $C_6H_{16}N_2Cl_2$	Gef.
Cl 37,97 %	37,63 %
N 14,97	15,22

Hexahydroorthophenylendiamin.



Im Gegensatz zu ihrem Verhalten gegen Säuren erweist sich die Verbindung $C_7H_{12}N_2O$ gegen Alkalien sehr beständig. Man kann sie

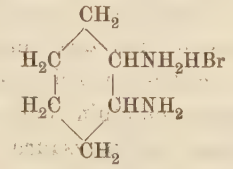
mit 25 % Natronlauge etwa eine halbe Stunde kochen und sogar daraus unverändert umkrystallisiren. Setzt man das Kochen jedoch drei Stunden lang fort, so spaltet sie Kohlensäure ab und gibt das Hexahydroorthophenylendiamin in quantitativer Ausbeute. Man kann diese Zersetzung leicht nachweisen. Das Zwischenprodukt löst sich in siedender, 25proc. Natronlauge auf und fällt beim Abkühlen wieder aus, was nicht mehr nach dreistündigem Kochen geschieht. Nach dieser Zeit riecht die Flüssigkeit ammoniakalisch, und sättigt man dieselbe jetzt mit Aetzkali, so scheiden sich Oeltropfen aus, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Ein so erhaltenes Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und zum Trocknen eingedunstet, wobei salzsaures Hexahydroorthophenylendiamin hinterbleibt, welches durch das später zu beschreibende Pikrat und das charakteristische Reactionsprodukt mit Benzaldehyd identificirt wurde. Zur Gewinnung grösserer Mengen Hexahydroorthophenylendiamin habe ich es zweckmässiger gefunden, das Zwischenprodukt mit Salzsäure zu zersetzen, wobei das salzsaure Salz ebenfalls in quantitativer Ausbeute erhalten wurde. Zur Gewinnung des freien Diamins löst man 10 g salzsaures Hexahydroorthophenylendiamin in wenig Wasser, sättigt die Lösung mit Aetzkali und zieht mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird zuerst mit Aetzkali und dann mit Natrium getrocknet. Hierauf wird der Aether und hernach die zurückbleibende, fast farblose Flüssigkeit abdestillirt. Das Diamin destillirt beinahe ohne Rückstand unter 720 mm Druck bei 183—185°, es ist eine farblose, etwas dicke Flüssigkeit, die ammoniakähnlich und nicht süsslich, wie Aethylendiamin riecht. Die Base zieht Kohlensäure begierig aus der Luft an und mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss, mit ersterem unter Wärmeentwickelung. In einem Gemisch von Eis und Salz erstarrt das wasserfreie Diamin zu einer weissen Krystallmasse.

0,2127 g Substanz gaben 0,4881 g CO_2 und 0,2380 H_2O.
0,1957 g Substanz gaben 0,4502 g CO_2 und 0,2199 H_2O.
0,1153 g Substanz gaben 24,6 ccm N bei 10,5° und 718 mm.

Ber. für $C_6H_{10}(NH)_2$	Gef.	
	1.	2.
C 63,16 %	62,58 %	62,74 %
H 12,28	12,44	12,49
N 24,56	—	24,07

Vergleicht man das neue alicyclische Diamin mit den bereits entdeckten beiden Isomeren, so ergibt sich, dass alle basisch riechende Flüssigkeiten sind. Die bisher vorliegenden Beobachtungen über die drei erwähnten Verbindungen genügen zwar noch nicht zur Anstellung eines gründlichen Vergleiches, doch ist derselbe so gut wie angänglich im Verlaufe dieser Arbeit gemacht worden, und ist auch das von Curtius und Clemms neu entdeckte Hexamethylendiamin[1]) mit in den Kreis der Betrachtungen gezogen worden (siehe Tabellen).

Hexahydroorthophenylendiamin-Monobromhydrat.



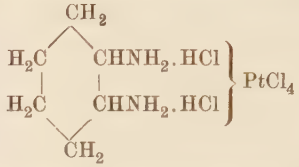
Beim Verdunsten eines Gemisches von Diamin und überschüssigem Bromwasserstoff auf dem Wasserbad wird ein Salz erhalten, welches dem Dichlorhydrat des Diamins sehr ähnlich ist, sich z. B. in absolutem Alkohol als unlöslich erweist und noch nicht bei 280° schmilzt. Man darf daher wohl ohne Weiters annehmen, dass dieses Salz das Dibromhydrat ist. Wenn man dasselbe mit überschüssigem Hexahydroorthophenylendiamin zusammenbringt und auf dem Wasserbad erwärmt, entsteht ein neues Salz, das aus absolutem Alkohol, in unter dem Mikroskop durchsichtig erscheinenden Täfelchen krystallisirt, und bei 209—214° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Diesem Salz begegnete ich zuerst, als ich, wie weiter unten beschrieben, freies Hexahydroorthophenylendiamin auf Aethylenbromid in Toluollösung einwirken liess. Das so erhaltene Produkt wurde analysirt und liefert Zahlen, die mit der obigen Formel übereinstimmen.

0,2476 g Substanz gaben 0,3371 g CO_2 und 0,1808 g H_2O.
0,1663 g Substanz gaben 22,3 ccm N bei 19,5° und 720 mm.

Ber. für $C_6H_{10}(NH_2)_2HBr$	Gef.
C 36,92 %	37,12 %
H 7,69	8,11
N 14,36	14,42

1) Ber. 29, 1166.

Platindoppelsalz des Hexahydroorthophenylendiamins.



Wenn man eine Lösung des salzsauren Diamins mit Salzsäure ansauert und mit einer 10 proc. Platinchloridlösung versetzt und nun zum Trocknen auf dem Wasserbad eindunstet, so hinterbleibt ein gelber Rückstand. Derselbe wird aus einem Gemisch von Sprit und Wasser umkrystallisirt, woraus das Platindoppelsalz sich in blassgelben, haarfeinen, strahlenförmig angeordneten Krystallen ausscheidet, die bei 270° etwas dunkel werden und bei 280° noch nicht schmelzen. Das Salz ist sehr leicht in Wasser, hingegen wenig oder gar nicht in absolutem Alkohol löslich. Zur Analyse wurde es zweimal umkrystallisirt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1412 g Substanz gaben 0,0522 g Pt.

Ber. für $C_6H_{16}N_2PtCl_6$	Gef.
Pt 37,09 %	36,97 %

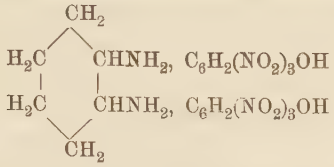
Das Aethylendiaminplatindoppelsalz $C_2H_4(NH_2.HCl)_2PtCl_4$ ist analog zusammengesetzt und krystallisirt aus Wasser in gelben Blättchen.

Golddoppelsalz des Diamins.

Dasselbe ist merkwürdiger Weise sehr unbeständig. Wenn man eine Lösung des salzsauren Diamins mit Salzsäure ansäuert und mit Goldchlorid versetzt und nun im Exsiccator verdunsten lässt, so scheiden sich gelbe Blättchen aus. Dieselben sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, jedoch fällt Aether aus der alkoholischen Lösung salzsaures Diamin aus. Wenn man die gelben Blättchen des Goldsalzes auf Thon an der Luft getrocknet hat, so nehmen sie beim Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure nicht mehr an Gewicht ab. Die Analyse des so behandelten Salzes zeigte jedoch, dass dasselbe keineswegs einheitlicher Natur war. In Anbetracht der Zersetzlichkeit des Salzes habe ich auf seine Reindarstellung verzichten müssen.

Ueber das Aethylendiamin-Golddoppelsalz habe ich in der Literatur keine Angabe gefunden und ich habe es daher zum Vergleich dargestellt. Im Gegensatz zu dem Hexahydroorthophenylendiaminsalz erwies es sich als beständiger und lässt sich aus Wasser in gelben dicken Nadeln umkrystallisiren.

Dipikrat des Hexahydroorthophenylendiamins.



Dieses Salz entsteht, wenn man eine wässrige Lösung von Pikrinsäure zu einer wässrigen Lösung des salzsauren Diamins gibt. Das Pikrat ist sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Wasser; aus letzterem krystallisirt es in kleinen gelben Nadeln, die bei 210° etwas dunkeln und bei 250° ganz schwarz werden.

0,1867 g Substanz gaben 33,05 ccm N bei 13,5° und 719 mm.

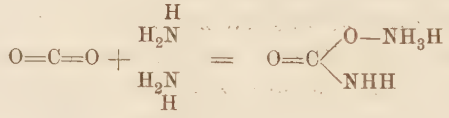
Ber. für $C_6H_{10}(NH_2)_2(C_6H_3O_7N_3)_2$	Gef.
N 19,58 %	19,74 %.

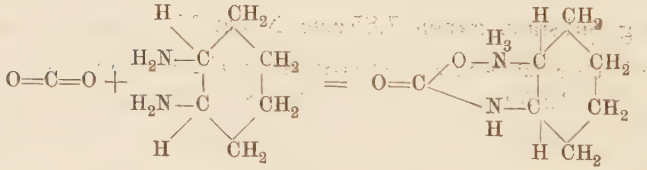
Die Pikrinsäure ist ein ausserordentlich empfindliches Reagens für das Diamin. Wenn man eine wässrige Pikrinsäurelösung im Ueberschuss zu einer wässrigen Lösung des salzsauren Diamins fügt, so entsteht in 1000facher Verdünnung des Salzes augenblicklich ein voluminöser Pikratniederschlag, in 10,000facher Verdünnung erscheinen nach einer Minute Nadeln des Pikrats und selbst in 50,000facher Verdünnung entsteht nach Ablauf einer $^1/_4$ Stunde ebenfalls ein Pikratniederschlag.

Carbamat des Hexahydroorthophenylendiamins.

Wenn man das reine Diamin in Aether löst und trockene Kohlensäure durch die Lösung leitet, so fällt eine weisse Substanz aus, die abfiltrirt, einige Mal mit Aether gewaschen und auf Thon getrocknet wird. Das in dieser Weise dargestellte weisse Pulver sublimirt unter Zersetzung bei 170—178°. Beim Erhitzen desselben kann man den Geruch von freiem Hexahydroorthophenylendiamin leicht bemerken und wenn die Verbindung in einem Reagirglas erhitzt wird, so vereinigen sich die zwei Spaltungsprodukte, die Kohlensäure und das Diamin, nochmals und setzen sich in Form eines Niederschlages an den kalten Gefässwänden ab. Die neue Substanz lässt sich nicht umkrystallisiren. In kaltem Wasser ist sie leicht löslich und auf Zusatz von Alkohol erscheint kein Niederschlag, hingegen wird eine Gasentwickelung bemerkt. In kochendem Alkohol löst sie sich allmählich auf und wird dabei wohl zersetzt, denn weder beim Abkühlen noch beim Zugeben von Aether lässt sie sich aus der alkoholischen Lösung wieder abscheiden, sondern erst, wenn man von neuem Kohlen-

säure in dieselbe einleitet. Nach dreitägigem Verweilen im evacuirten Exsiccator wurde das Gewicht der Verbindung nicht constant. Drei mit der Substanz ausgeführte Analysen stimmen zwar nicht genau, aber doch mit grosser Annäherung auf ein Carbamat. Die Eigenschaften des Salzes erinnern an diejenigen des carbaminsauren Ammoniaks; aus der kalten wässrigen Lösung des Carbamats lässt sich z. B. mit Chlorcalcium oder mit Chlorbarium kein Niederschlag erhalten. Erst beim Kochen entstehen Fällungen der entsprechenden kohlensauren Salze, ein Verhalten, welches für Carbamate charakteristisch ist.[1]) Man kann daher ohne Bedenken die Entstehung beider Substanzen auf die gleiche Weise formuliren.





1. 0,1772 g gaben 27,7 ccm N bei 17,5° und 716 mm.
2. { 0,1128 g gaben 18,5 ccm N bei 20,5° und 722 mm.
   { 0,1371 g gaben 0,2620 g CO_2 und 0,1141 g H_2O.

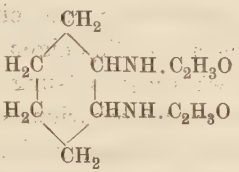
No. 1. Die Substanz stand 3 Tage über Schwefelsäure im Vacuum. No. 2. Die Substanz stand 12 Stunden über Schwefelsäure nicht im Vacuum.

Ber. für				
$C_6H_{10}(NH_2)_2$ + H_2CO_3	$C_6H_{10}(NH_2)_2$ + CO_2	$C_6H_{10}(NH_2)_2$ + $_2CO_2$	Gef. 1.	2.
N 15,91 %	17,72 %	13,86 %	17,02 %	17,77 %
C 47,73	53,16	47,52	—	52,11
H 9,09	8,86	6,93	—	9,25

1) Richter, Org. Chemie I, 387.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Zwischenprodukt $C_7H_{12}N_2O$.

Diacetylhexahydroorthophenylendiamin.



Wird die Verbindung $C_7H_{12}N_2O$ mit dem fünffachen Gewicht von Essigsäureanhydrid eine Stunde gekocht, so scheiden sich nach dem Abkühlen weisse Krystalle aus. Man lässt sie sammt der Flüssigkeit über Aetzkali im Vacuum stehen, und krystallisirt schliesslich den festen Rückstand zweimal aus einem Gemisch von Essigäther und absolutem Alkohol um. Die Verbindung bildet dann weisse Nadeln, die bei 260—261° schmelzen und zugleich unzersetzt sublimiren. Sie ist schwer in kaltem und leicht in heissem Wasser löslich.

0,0609 g Substanz gaben 7,85 ccm N bei 11,5° und 720 mm.

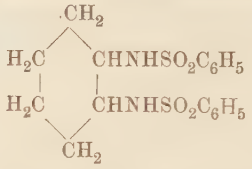
Ber. für	$C_7H_{10}(C_2H_3O)_2N_2O$	$C_7H_{11}(C_2H_3O)N_2O$	$C_6H_{10}(NHC_2H_3O)_2$
	N 12,50	15,38	14,14 %
Gefunden			14,51

Demnach war es wahrscheinlich, dass das Diacetylhexahydroorthophenylendiamin vorliegt, welches sich gemäss folgender Gleichung aus dem Zwischenprodukt hätte bilden können:

$$C_7H_{12}N_2O + (C_2H_3O)_2O = C_6H_{10}\begin{cases}NHC_2H_3O\\NHC_2H_3O\end{cases} + CO_2$$

In der That gelang es, dieselbe Verbindung durch Acetylirung des Hexahydroorthophenylendiamins zu erhalten. 0,2 g salzsaures Diamin und 0,2 g essigsaures Natrium wurden circa 3 Stunden mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid gekocht, welch letzeres man durch Erwärmen der Reactionsmasse und durch Verweilen derselben im Exsiccator über Aetzkali entfernte. Der Rückstand wurde nacheinander mit kohlensaurem Natrium und Wasser gewaschen und schliesslich aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther umkrystallisirt und in Nadeln vom S.-P. 260—261° erhalten, die in allen ihren Eigenschaften mit der oben beschriebenen aus dem Zwischenprodukt dargestellten Verbindung übereinstimmen.

Dibenzolsulfonhexahydroorthophenylendiamin.

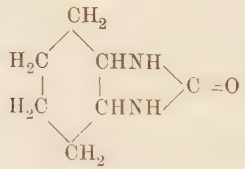


Man löst salzsaures Hexahydroorthophenylendiamin in Wasser, setzt einen Ueberschuss von Natronlauge und dann die drei- bis vierfache theoretische Menge Benzolsulfonchlorid hinzu und schüttelt einige Zeit. Dann fällt man die Disulfonverbindung, die theilweise in Lösung gegangen ist, mit Salzsäure aus, filtrirt ab und krystallisirt sie aus einem Gemisch von Wasser und Eisessig um. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ. Die Substanz krystallisirt in weissen verfilzten Nadeln, die bei 155° schmelzen und ist löslich in Acetyl- und Methylalkohol, schwer löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin, Essigäther und Aether, auch in verdünnter Natronlauge ist die Verbindung besonders in der Wärme ohne Zersetzung löslich.

0,2375 g Substanz gaben 15,65 ccm N bei 20,5° und 721 mm.

Ber. für $C_6H_{10}(NHSO_2C_6H_5)_2$	Gef.
N 7,11 %	7,12 %

Hexahydroorthophenylenharnstoff.



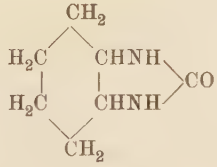
1 g salzsaures Hexahydroorthophenylendiamin wird in überschüssiger 25 proc. Natronlauge gelöst, die Flüssigkeit auf —10° abgekühlt und dann Phosgengas eingeleitet. Bald fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, den man abfiltrirt, mit Wasser wäscht und auf Thon trocknet. Das Rohprodukt wird zur Entfernung anorganischer Bestandtheile mit Essigäther ausgekocht und der Extract eingedunstet. Beim Abkühlen scheiden sich dann kleine Krystalle aus, die aus quadratischen Tafeln oder Prismen vom S.-P. 229—231° bestehen und die unzersetzt sublimirbar sind. Die Substanz ist löslich in Pyridin, Alkohol, Chloroform, Aceton und Essigäther; in Wasser löst sie sich beim Erwärmen ohne Zersetzung auf, sie fällt jedoch beim Abkühlen nicht wieder aus. In Ligroin, Benzol und Aether ist die Verbindung un-

löslich. Sie reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen, und beim Eindunsten mit Salzsäure zerfällt sie in Kohlensäure und Hexahydro-orthophenylendiaminchlorhydrat, welches man durch die charakteristische Verbindung mit Benzaldehyd, Hexahydrophenylenbenzbenzylamidin (Siehe Seite 74) nachweisen kann. In Pyridinlösung mit Benzoylchlorid behandelt, entsteht kein Benzoylderivat.

0,1612 g Substanz gaben 0,3542 g CO_2 und 0,1263 g H_2O.
0,0630 g Substanz gaben 11,7 ccm N bei 19,5° und 722 mm.

Ber. für $C_6H_{10}\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!\!>\!CO$	Gef.
C 60,00 %	59,92 %
H 8,57	8,71
N 20,00	20,21

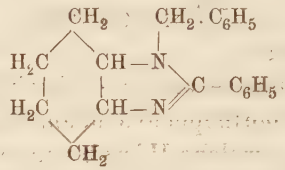
Diese Verbindung wurde in der Absicht dargestellt, um sie mit dem Zwischenprodukt $C_7H_{12}N_2O$ vergleichen zu können, welches der cyclische Harnstoff



hätte sein können.

Ein Vergleich der Eigenschaften des Zwischenprodukts mit denjenigen des Harnstoffs ergab zur Evidenz ihre Verschiedenheit. Beide Substanzen sind zwar in denselben Solventien, jedoch in verschiedenen Verhältnissen löslich. Vom Zwischenprodukt, welches aus Essigäther in glimmerähnlichen Blättchen vom S.-P. 231—232° krystallisirt, lösen sich 0,39 Theile in 100 Theilen Essigäther bei 15°. Hingegen lösen sich 0,80 Theile des Cycloharnstoffes in 100 Theilen Essigäther bei 15° und krystallisirt der letztere aus diesem Lösungsmittel in kleinen quadratischen Tafeln oder Prismen, die bei 230—231° schmelzen. Das Zwischenprodukt gibt eine charakteristische Monobenzoylverbindung, die bei 187° schmilzt, der Orthohexahydrophenylenharnstoff liefert hingegen keine Benzoylverbindung. Beide Substanzen sublimiren unzersetzt, reduciren bei Siedetemperatur Fehling'sche Lösung und geben beim Zersetzen mit Salzsäure Hexahydroorthophenylendiamin.

Hexahydrophenylenbenzbenzylamidin oder Phenylhexahydrobenzbenzylimidazol.

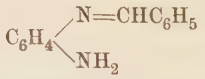


0,5 g salzsaures Hexahydroorthophenylendiamin werden in Soda gelöst und die für 2 Moleküle berechnete Menge Benzaldehyd zugesetzt. Beim Umrühren der Masse scheidet sich bald ein erst flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag aus. Man filtrirt ihn ab, wäscht mehrere Male mit Wasser nach und krystallisirt ihn aus Sprit um, wobei man kurznadelige weisse Krystalle vom S.-P. 132,5° erhält. Die Substanz ist ganz unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure und fällt daraus mit Soda wieder unverändert aus.

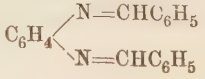
0,1873 g gaben 0,5659 g CO_2 und 0,1298 g H_2O.

Ber. für $C_{20}H_{22}N_2$	Gef.
C 82,76 %	82,39 %
H 7,58	7,70

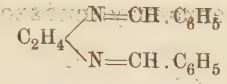
Wenn man Platinchlorid zu der Lösung des Amidins in Salzsäure gibt, fällt ein Platindoppelsalz nieder, das in kaltem Alkohol und Wasser ganz unlöslich ist, aber beim Kochen den Geruch nach Benzaldehyd auftreten lässt. Aus der ätherischen Lösung des Amidins fällt Salzsäure einen wasserlöslichen weissen Niederschlag aus, welcher wahrscheinlich das Chlorhydrat des Amidins darstellt. Dieses Amidin entspricht der gegen Säuren beständigen Verbindung, die Hinsberg aus o-Phenylendiamin, nämlich Phenylenbenzbenzylamidin dargestellt hat. Es ist demselben Forscher gelungen, die gegen Säuren unbeständigen Verbindungen, das Monobenzyliden-o-Phenylendiamin



und das Dibenzyliden-o-Phenylendiamin



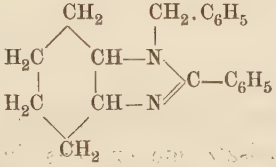
darzustellen[1]), welch letzteres ein Analogon des Dibenzylidenäthylendiamins



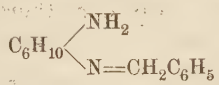
darstellt (siehe Einleitung).

Es erschien daher interessant, die Einwirkung von Benzaldehyd auf das freie Hexahydroorthophenylendiamin unter genau denselben Bedingungen zu studiren, welche Hinsberg bei den erwähnten Versuchen mit dem o-Phenylendiamin eingehalten hat.

Zu dem Zweck wurde 0,2 g Hexahydroorthophenylendiamin in wenig absolutem Alkohol aufgelöst und nachdem die Flüssigkeit in einer starken Kältemischung abgekühlt worden war, mit der für ein Molekül berechneten Menge Benzaldehyd in absoluter Alkohollösung versetzt. Nachdem die Reactionsmasse 20 Minuten lang in der Kältemischung gestanden hatte, erstarrte die Flüssigkeit vollständig. Die feste Substanz, die entstanden war, wurde auf Thon getrocknet. Das Rohprodukt schmolz bei 115—125° und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol stellte sich der S.-P. scharf auf 131—132° ein und es war also offenbar das oben beschriebene Hexahydrophenylenbenzbenzylamidin

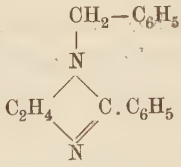


entstanden und es scheint demnach das Monobenzylidenhexahydroorthophenylendiamin



nicht existenzfähig zu sein.

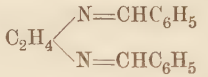
Um womöglich das unbekannte Aethylenbenzbenzylamidin



aus Aethylendiamin und Benzaldehyd zu erhalten, stellte ich, genau wie bei dem Phenylhexahydrobenzbenzylimidazol einen Versuch an, indem ich die beiden Substanzen in Gegenwart von Soda bei ge-

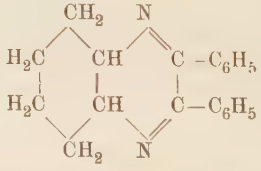
1) Ber. 29, 1497.

wöhnlicher Temperatur reagiren liess, aber ohne dem erwünschten Erfolg. Es entstand Masons Dibenzylidenäthylendiamin



Vor einiger Zeit stellte Garcia[1]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf in Fäulniss übergegangenes Fleisch eine Dibenzoylverbindung dar. Aus letzerer erhielt er eine Base, die ein Pikrat $C_6H_{14}N_2.[C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$ und ein Platindoppelsalz $C_6H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$ lieferte. Das Platindoppelsalz scheidet sich aus Wasser in langen dunkelorangefarbigen Nadeln aus, während sich das entsprechende Salz des Hexahydroorthophenylendiamins nicht aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiren lässt. Das Pikrat der unbekannten Base ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, während dasjenige des Hexahydroorthophenylendiamins sich in beiden Flüssigkeiten äusserst schwer löst. Zur vollständigen Durchführung des angestellten Vergleiches zwischen der unbekannten Base Garcias und der meinigen, behandelte ich das salzsaure Salz des Hexahydrodiamins mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge und erhielt, wie ich vermuthe, die Dibenzoylverbindung $C_6H_{10}(NHCOC_6H_5)_2$. Diese Verbindung ist von derjenigen Garcias, die bei 125° schmilzt und aus Wasser krystallisirt, ganz verschieden. Dieselbe schmilzt noch nicht bei 280° und scheidet sich aus Eisessig in Nadeln aus. In anderen Lösungsmitteln ist dieselbe nicht löslich. Der Vergleich wurde angestellt, weil Curtius und Clemm[2]) festgestellt haben, dass die unbekannte Base Garcias mit dem von ihnen unlängst dargestellten Hexamethylendiamin $NH_2(CH_2)_6NH_2$ ebenfalls nicht identisch ist.

Bz.-Hexahydro-α-β-diphenylchinoxalin.



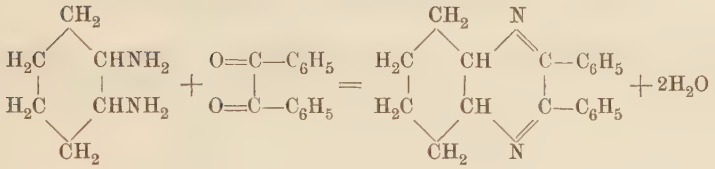
Erwärmt man moleculare Mengen Hexahydroorthophenylendiamin und Benzil in alkoholischer Lösung einige Minuten auf dem Wasserbad, so findet unter Austritt von zwei Molekülen Wasser eine Reaction statt und es scheidet sich beim Abkühlen die in der Ueberschrift

1) Z. physiol. Chemie 17, 543 ff.
2) Ber. 29, 1166.

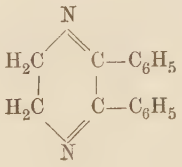
genannte Verbindung in prismatischen, strahlenförmig angeordneten Nadeln langsam aus. Nach einmaliger Krystallisation aus Sprit ist die Substanz rein. Sie ist schwefelgelb gefärbt, schmilzt bei 167° bis 169° und ist unzersetzt destillirbar. In Aether, Essigäther, Benzol, Cloroform, Aceton, Ligroin und Alkohol ist sie löslich, unlöslich dagegen in Wasser.

0,1608 g gaben 0,4917 g CO_2 und 0,1048 g H_2O.
0,2444 g gaben 22,3 ccm N bei 20° und 713 mm.

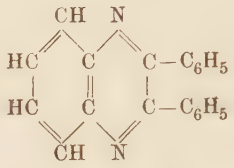
Ber. für $C_{20}H_{20}N_3$	Gef.
C 83,34 %	83,41 %
H 6,94	7,24
N 9,72	9,78



Die neue Verbindung löst sich in concentrirter Salzsäure mit rothgelber, in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe auf. Bei Zusatz von Wasser fällt aus diesen Lösungen Benzil aus. Die Verbindung wird auf diese Weise also in ihre Componenten zerlegt. Wenn man trockene Salzsäure in eine ätherische Lösung von Bz.-Hexahydro-α-β-Diphenylchinoxalin leitet, so fällt ein gelbes Salz aus, vielleicht ein Dichlorhydrat, das nach Waschen mit Aether, vielleicht unter Bildung eines Monochlorhydrats, schön scharlachroth wird. Beim Aufbewahren im Exsiccator über Schwefelsäure ist dieses Salz ganz beständig, es zerfällt jedoch beim Verweilen an der Luft in einigen Tagen und beim Eintragen in Wasser sofort in Benzil und salzsaures Diamin. Die entsprechende Verbindung aus Athylendiamin und Benzil, das 2,3-Diphenyl-5,6-Dihydropiazin



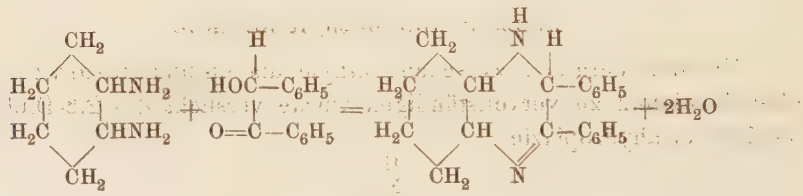
löst sich nicht in Salzsäure und beim Einleiten von Salzsäure in ihre ätherische Lösung zerfällt sie gleich, nach Mason, in Benzil und salzsaures Aethylendiamin[1]). Das α-β-Diphenylchinoxalin



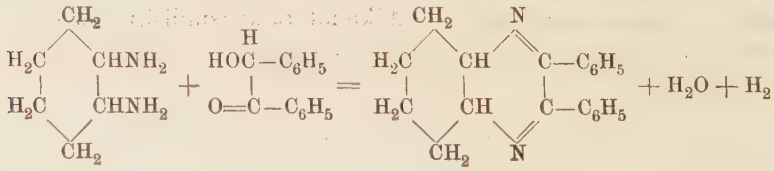
löst sich hingegen in Salzsäure mit rothgelber Farbe auf, aber durch Wasser wird das Salz nur in Salzsäure und α-β-Diphenylchinoxalin dissociirt.

Benzoin und Hexahydroorthophenylendiamin.

In der Absicht, das im Stickstoffkern dihydrirte Hexahydrodiphenylchinoxalin, welches im Sinne folgender Gleichung[2])

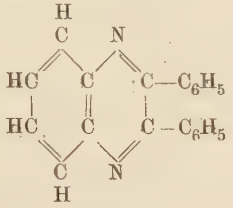


hätte entstehen können, zu erhalten, wurden 0,37 g Benzoin und 0,2 g Diamin im Einschmelzrohr drei Stunden bei 100° erhitzt. Das feste Reactionsprodukt, das in Folge Verunreinigung roth war, wurde gelb nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und schmolz bei 167—169°; es war also entstanden unter Abspaltung von $2H_2O$ und H_2 Bz.-Hexahydro-α-β-Diphenylchinoxalin.

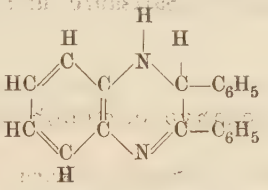


1) Ber. 20, 269.
2) Ber. 24, 719.

O. Fischer hat bekanntlich beobachtet, dass Benzoin und o-Phenylendiamin beim Erhitzen im offenen Gefäss unter Abspaltung von Wasserstoff α-β-Diphenylchinoxalin



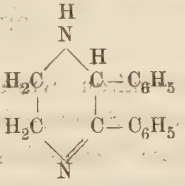
liefern, dass man jedoch beim Arbeiten im Einschmelzrohr das β-γ-Dihydro-α-β-Diphenylchinoxalin



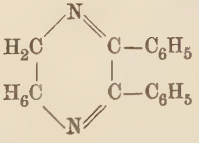
in guter Ausbeute erhält.[1])

Benzoin und Aethylendiamin.

Um den Vergleich zwischen Aethylendiamin und Hexahydroorthophenylendiamin zu vervollständigen wurde versucht das 2,3-Diphenyl-3,4,5,6-Tetrahydropiazin

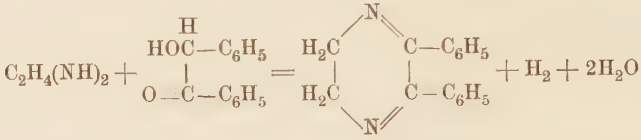


darzustellen. Zu diesem Zweck wurden 0,2 g Aethylendiamin und 0,71 g Benzoin im Einschmelzrohr drei Stunden bei 160—180° erhitzt. Das feste Reactionsprodukt, welches dabei entsteht, wurde zuerst aus Aceton und nachher aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und schmolz dann bei 161° und stimmt in allen Eigenschaften mit dem 2,3-Diphenyl-5,6-Dihydropiazin



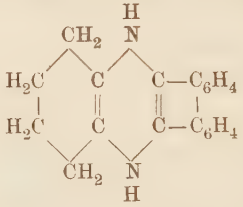
1) Ber. 24, 719.

überein, welches aus Benzoin und Aethylendiamin also ebenfalls unter Abspaltung $2H_2O$ und H_2 entstanden war



Um die Abspaltung von Wasserstoff möglichst zu vermeiden, wurde derselbe Versuch bei niedriger Temperatur, nämlich bei 100° wiederholt. Hierbei vollzieht sich die Reaction nur theilweise und man konnte nur verunreinigtes Benzoin nachweisen.

Bz.-Tetrahydro-n-Dihydro-2,3-Phenanthrochinoxalin.

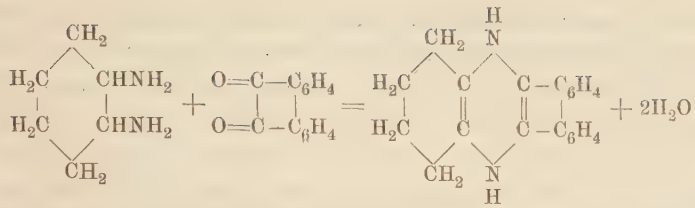


Wenn man Phenanthrenchinon und Hexahydroorthophenylendiamin[1]) in äthyl- oder zweckmässiger in methylalkoholischer Lösung in molecularen Verhältnissen $^1/_2$ Stunde kocht, so entsteht in guter Ausbeute eine neue Verbindung, die sich aus der eingeengten alkoholischen Flüssigkeit beim Abkühlen in orangefärbigen verfilzten Nadeln abscheidet. Nach zweimaliger Krystallisation aus Methylalkohol schmilzt die Substanz bei 145,5°. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich und krystallisirt besonders schön aus Methylalkohol.

0,1750 g Substanz gaben 0,5369 g CO_2 und 0,1037 H_2O.
0,1390 g Substanz gaben 12,85 ccm N bei 17,5° und 722 mm.

Ber. für $C_{20}H_{18}N_2$	Gef.
C 83,92	83,66
H 6,29	6,58
N 9,79	10,16

1) Statt der freien Base kann man auch das Carbamat benützen.

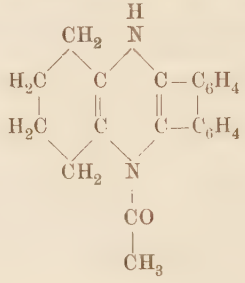


Bz.-Tetrahydro-n-Dihydro-2,3-Phenanthrochinoxalin löst sich theilweise in concentrirter Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure und zwar mit grüner Farbe auf. Beim Kochen mit diesen Mineralsäuren oder mit Eisessig entsteht die um zwei Wasserstoffatome ärmere, unten zu beschreibende Verbindung Bz.-Tetrahydrophenanthrochinoxalin. Dieselbe scheidet sich aus der siedenden Salzsäurelösung als gelbes Pulver aus; hingegen wird ihre grüne Schwefelsäurelösung beim Kochen braunroth, welche Farbe für die Schwefelsäurelösung des Bz.-Tetrahydro-α-β-Phenanthrochinoxalin charakteristisch ist. Es wurde probirt, ein Diacetyl- oder ein Dibenzoylderivat des Bz.-Tetrahydro-n-Dihydro-α-β-Phenanthrochinoxalin darzustellen. Da dasselbe bei der Behandlung mit Benzoylchlorid in Gegenwart von NaOH, sowie beim Erwärmen mit Benzoësäureanhydrid vollständig unverändert blieb, und da es ferner beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Bz.-Tetrahydro-α-β-Phenanthrochinoxalin überging, wurde die

Einwirkung von Acetylchlorid auf Bz.-Tetrahydro-n-Dihydro-2,3-Phenanthrochinoxalin

probirt. Man löst 1,0 g der in der Ueberschrift genannten Verbindung in 70,0 ccm Pyridin, kühlt die Lösung bis auf -6^0 ab und gibt nach und nach unter Umrühren 5,5 g Acetylchlorid in der folgenden Weise hinzu: Man fügt zunächst circa 1 g Acetylchlorid hinzu, worauf sich ein gelber, fester Körper niederschlägt. Man zerreibt den letzteren gründlich mit einem Glasstabe und setzt ein weiteres Gramm Acetylchlorid langsam zu. Der wiederum gebildete Körper wird abermals zerrieben und der Prozess wiederholt, bis die Gesammtmenge des Acetylchlorids verbraucht ist. Darauf lässt man die Reactionsmasse mit dem gelben Niederschlag 14 Stunden in Eis stehen, wobei sich die Flüssigkeit röthlich färbt. Gibt man dann Eis in die Flüssigkeit, so wird die feste Substanz, die vermuthlich salzsaures Pyridin ist, gelöst und beim Zusatz von mehr Eis bildet sich ein gelber flockiger Niederschlag. Nachher setzt man Wasser hinzu, bis sich keine feste Substanz mehr ausscheidet und lässt eine Stunde stehen. Dann wird die klare Flüssigkeit abgegossen und der zu Boden gesunkene Nieder-

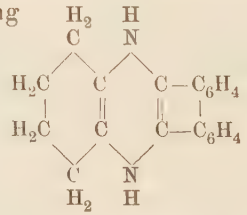
schlag mit Wasser übergossen, das nach einiger Zeit nochmals abgegossen wird. Diese Operation wird einige Male wiederholt, worauf die feste Substanz auf ein Filter gebracht und mit Wasser, Methylalkohol und Aether nach einander gewaschen wird. Das letztere Lösungsmittel entfernt eine bedeutende Menge Verunreinigung und es nimmt die vorher röthlichgelbe Substanz eine gelbe Farbe an. Das Rohprodukt wiegt, nachdem es getrocknet worden ist, circa 0,7 g; nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Essigäther wird jedoch die Menge auf 0,2 g verringert. Die Substanz krystallisirt in Form von weissen, warzenähnlichen Krystallen aus, die bei 140—145° roth werden und bei 163—165° schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Aceton, Benzol und Essigäther, schwer in Alkohol und sind in Aether und Ligroin unlöslich. Die Analyse stimmt nur annähernd für eine Monoacetylverbindung.



0,2228 g Substanz gaben 0,6530 g CO_2 und 0,1188 H_2O.

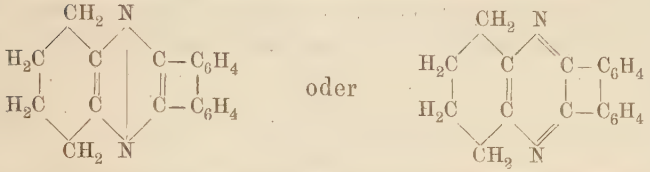
Ber. für $C_{22}H_{20}N_{20}$	Gef.
C 80,48 %	79,91 %
H 6,10	5,92

Die Substanz ist, wie die Analyse zeigt, nicht ganz rein; wegen Mangel an Material war es mir nicht möglich, eine zweite Analyse mit reiner Substanz auszuführen. Beim Lösen der Acetylverbindung in Schwefelsäure entstand eine rothe Lösung. Möglicherweise ist die Acylgruppe abgespalten worden, so dass eine Lösung des Oxydationsproduktes der Verbindung



vorliegt, welches aus der Acetylverbindung derselben durch Einwirkung von H_2SO_4 entstanden ist.

Bz.-Tetrahydro-α-β-Phenanthrochinoxalin.



Dieses wird zweckmässig in der Weise dargestellt, dass man 0,37 g Phenanthrenchinon und 0,2 g Hexahydroorthophenylendiamin in 100 ccm absoluten Alkohol eine halbe Stunde kocht. Die Lösung enthält jetzt das Bz.-Tetrahydro-n-Dihydro-α-β-Phenanthrochinoxalin. Um dieses in die um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung überzuführen, setzt man nun 50 ccm Eisessig hinzu, erwärmt die Lösung noch 15 Minuten auf dem Wasserbad, kocht dann etwa 2 Minuten über freier Flamme und setzt viel Wasser zu der Reactionsmasse. Die gelbe Flüssigkeit wird hierdurch trübe und wenn man nun mit dem Kochen fortfährt, so scheiden sich blassgelbe Nadeln aus. Dieselben werden heiss abfiltrirt, mit Sprit wiederholt gewaschen und zuletzt aus Essigäther umkrystallisirt. Die Verbindung ist dann rein und schmilzt bei 202—204°. Die Ausbeute beträgt 0,29 g. Das Bz.-Tetrahydro-α-β-Phenanthrochinoxalin ist leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser, Alkohol und concentrirter Salzsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braunrother Farbe auf, aber Wasser fällt die Substanz unverändert wieder aus.

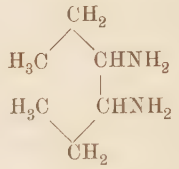
0,1462 g Substanz gaben 0,4538 g CO_2 und 0,0789 g H_2O.
0,1487 g Substanz gaben 0,4607 g CO_2 und 0,0822 g H_2O.
0,1257 g Substanz gaben 11,45 ccm N bei 19° und 720 mm.

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$	Gef.	
	1.	2.
C 84,51 %	84,65 %	84,49 %
H 5,63	6,00	6,14
N 9,86	9,91	—

Vergleichen wir das Hexahydroorthophenylendiamin mit o-Phenylendiamin und Aethylendiamin, so finden wir, dass dieselben als Orthodiamine sämmtlich mit α-Diketonen in normaler Weise reagiren, ausgenommen vielleicht mit Glyoxal, das auf Aethylendiamin nicht zu reagiren scheint.

Das Hexahydrodiamin gibt wie o-Phenylendiamin mit Benzaldehyd ein Imidazol. Weiter geht jedoch die Aehnlichkeit zwischen dem aromatischen und dem alicyclischen Diamin nicht.

Ehe man einen strengen Vergleich zwischen Hexahydroorthophenylendiamin als alicyclisches Diamin und den aliphatischen Diaminen anstellen kann, müssen die Eigenschaften des 3,4-Diamido-Hexans



bestimmt sein. Da Letzteres jedoch noch nicht bekannt ist, haben wir Aethylendiamin (das am besten untersuchte aliphatische Diamin) und das Hexahydroorthophenylendiamin mit einander verglichen und gefunden, dass Letzteres fast sämmtliche Eigenschaften eines Aethylendiamins aufweist. Beide sind farblose, dickliche, basische Flüssigkeiten, die sich leicht mit Kohlensäure verbinden und sich in Alkohol, Aether und Wasser lösen.

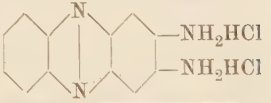
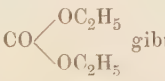
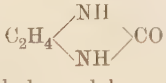
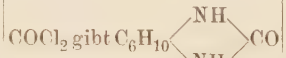
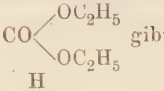
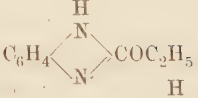
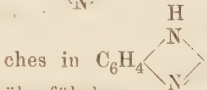
Die bekannten Derivate, welche beide mit Benzil und Phenanthrenchinon liefern, sind, wie man in der Tabelle Seite 88 und 89 sehen kann, analog. Sie weichen dagegen von den vom o-Phenylendiamin abgeleiteten Verbindungen (den Chinoxalinen) in ihrem Verhalten gegen Säuren ab.

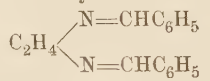
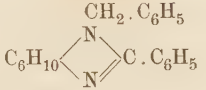
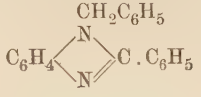
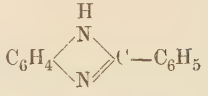
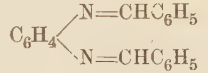
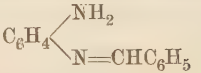
Ich habe eine Anzahl Versuche über die Einwirkung von Benzoin auf Aethylendiamin und Hexahydroorthophenylendiamin angestellt, um die dem Dihydro-α-β-Diphenylchinoxalin analogen Derivate zu erhalten. Das Benzoin wurde jedoch in jedem Falle zuerst in Benzil übergeführt und reagirte dann mit den Diaminen, natürlich wie das α-Diketon.

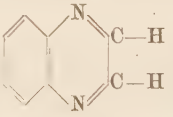
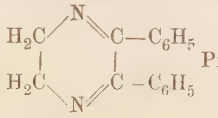
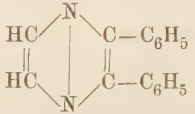
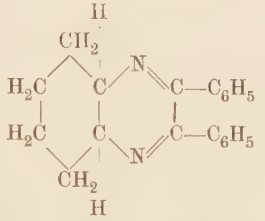
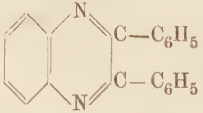
In einigen Beziehungen unterscheidet sich die Verbindung, die Hexahydroorthophenylendiamin mit Benzil liefert, von der entsprechenden Verbindung aus Aethylendiamin. Die erstere ist wie das α-β-Diphenylchinoxalin in Salzsäure löslich, während das Aethylendiaminderivat in Salzsäure ganz unlöslich ist und beim Erwärmen in seine Componenten gespalten wird. Das Hexahydrodiaminderivat dagegen liefert unter gewissen Bedingungen, wie es scheint, ein unbeständiges Chlorhydrat, welches ungleich den Chinoxalinsalzen beim Zusatz von Wasser in Benzil und das Diamin zerlegt wird. Bei der Destillation wird das Derivat aus Aethylendiamin und Benzil, in andere Substanzen übergeführt, während die entsprechenden Verbindungen aus dem Hexahydroorthophenylendiamin und aus o-Phenylendiamin unzersetzt destillirbar sind.

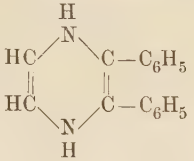
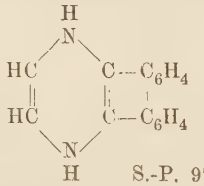
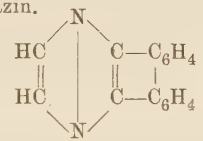
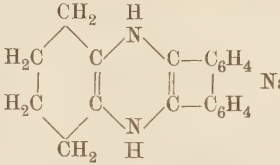
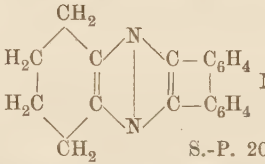
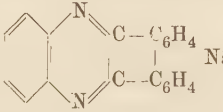
Aliphatische, alicyclische und aromatische Diamine.

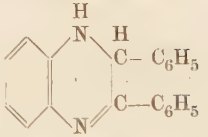
	$C_2H_4(NH_2)_2$ Aethylendiamin	$NH_2(CH_2)_6NH_2$ Hexamethylendiamin von Curtius und Clemm	$C_6H_{10}(NH_2)_2$ Hexahydroorthophenylendiamin	$C_6H_4(NH_2)_2$ o-Phenylendiamin
Basis	Oelige, farblose Flüssigkeit, riecht ammoniakähnlich auch süsslich. Zieht CO_2 aus der Luft an, mischt sich mit H_2O in jedem Verhältniss unter Wärme-Entbindung. Mit H_2O-Dampf flüchtig. S.-P. Basis = +8,5. Sd.-P. = 116,5°.	Wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Erstarrt bei Zimmertemperatur zu farblosen Krystallblättchen, welche gegen 40° schmelzen u. bei 192—195° sieden.	Oelige, farblose Flüssigkeit, riecht ammoniakähnlich. Zieht CO_2 aus der Luft an, mischt sich mit H_2O in jedem Verhältniss unter Wärme-Entbindung. Mit H_2O-Dampf flüchtig. Wird fest zwischen —5° und —20°. Sd.-P. = 183—185°.	Krystalle. Wird an der Luft braun gefärbt, nicht leicht löslich in kaltem Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig. S.-P. = 102°. Sd.-P. = 252°.
Chlorhydrat	$C_2H_4(NH_2)_2$. 2HCl silberglänzende Nadeln. S.-P. ?	$NH_2(CH_2)_6NH_2$. 2HCl Farblose Nadeln bei 270° noch nicht schmelzbar.	$C_6H_{10}(NH_2)_2$. 2HCl feinkörnige weisse Krystalle, bei 270° noch nicht schmelzbar	$C_6H_4(NH_2)_2$. 2HCl
Goldsalz	Nicht analysirt. Dicke gelbe Nadeln.	?	sehr leicht zersetzlich und nicht analysirbar, gelbe Blättchen.	?
Platindoppelsalz	$C_2H_4(NH_2HCl)_2PtCl_4$ Gelbe Blättchen. S.-P. ?	?	$C_6H_{10}(NH_2HCl)_2PtCl_4$ strahlenförmig angeordnete gelbe Nadeln	$C_6H_4[NH_2HCl]_2PtCl_4$ braunrothe Nadeln.

	$C_2H_4(NH_2)_2$ Aethylendiamin	$NH_2(CH_2)_6NH_2$ Hexamethylendiamin von Curtius und Clemm	$C_6H_{10}(NH_2)_2$ Hexahydroorthophenylendiamin	$C_6H_4(NH_2)_2$ o-Phenylendiamin
Pikrat	$C_2H_4[NH_2C_6H_2OH(NO_2)_3]_2$ Gelbe Blättchen. S.-P. unter Zersetzung 233—235°	?	$C_6H_{10}[NH_2C_6H_2OH(NO_2)_3]_2$ kleine gelbe Nadeln, wird dunkel bei 210°, verkohlt von 210—250°	?
Einwirkung von Fe_2Cl_6	Keine	?	Keine	Gibt rubinrothe Nadeln von Diamidophenazin. HCl. 
$COCl_2$ und $CO(OC_2H_5)_2$	 gibt  Aethylencycloharnstoff. Nadeln. S.-P. 131°.	?	$COCl_2$ gibt  Hexahydroorthophenylenharnstoff. Tafeln. S.-P. 231—232°.	 gibt  welches in  überführbar. Oxymethylendiamin. S.-P. 305°.
Di-Acetyl-Verbindung	?	?	Nadeln. S.-P. 260—261° und zugleich sublimirt.	?
Di-Benzoyl-Verbindung	?	Farblose Nadeln. S.-P. 154—155°	Nadeln. S.-P. über 280°.	?

	$C_2H_4(NH_2)_2$ Aethylendiamin	$C_6H_{10}(NH_2)_2$ Hexahydroorthophenylendiamin	$C_6H_4(NH_2)_2$ o-Phenylendiamin
Benzaldehyd	gibt nur die Verbindung Dibenzylidenäthylendiamin  Blättchen. S.-P. 54—55°. Spaltet sich mit Säuren in die Componenten.	gibt Hexahydrophenylenbenzbenzylamidin  Kurze Nadeln. S.-P. 132,5°. Beständig gegen Säuren und gibt Chlorhydrat.	(1) Gibt Phenylenbenzbenzylamidin  krystallisirt in ? SP ? Beständig gegen Säuren. (2) Phenylenbenzamidin  S.-P. 208°. Beständig gegen Säuren. (3) Dibenzyliden-o-Phenylendiamin  blassgelbe Prismen. S.-P. 106°. Spaltet sich mit HCl in die Componenten. (4) Benzyliden-o-Phenylendiamin  gelbe Krystalle. S.-P. 60—61°. Spaltet sich mit HCl in die Componenten.

	$C_2H_4(NH_2)_2$ Aethylendiamin	$C_6H_{10}(NH_2)_2$ Hexahydroorthophenylendiamin	$C_6H_4(NH_2)_2$ o-Phenylendiamin
Glyoxal	Kein Derivat isolirt	gibt eine amorphe in Wasser unlösliche Substanz. Formel ?	(1) gibt eine amorphe gelbe in Wasser unlösliche Substanz. Formel ? (2) Chinoxalin  S.-P. 27°.
Natriumbisulfit-Vb. des Glyoxals	ditto	gibt eine sauerstoffhaltige Base. Formel ?	Gibt Chinoxalin.
Benzil	gibt 2,3-Diphenyl-5,6-Dihydropiazin.  Prismen. S.-P. 160—161°. Säuren spalten es in seine Componenten, ohne es aufzulösen. Bei Destillation verliert es 2H und gibt 2,3-Diphenylpiazin  S.-P. 118—119°.	gibt Bz.-Hexahydro-α-β-Diphenyl-Chinoxalin  Nadeln. S.-P. 167—169°. Säuren lösen es auf, aber spalten es in seine Componenten. Unzersetzt destillirbar.	gibt α-β-Diphenylchinoxalin  Blättchen S.-P. 111°. Die Salze werden durch Zusatz von H_2O in Diphenylchinoxalin und Säuren gespalten; aber die Base wird nicht durch Säuren zersetzt. Unzersetzt destillirbar.

	Beim Erhitzen im Vacuum gibt zunächst das 2,3-Diphenyl-1,4-Dihydropiazin  das theilweise in 2,3-Diphenylpiazin übergeht.		
Phenanthrenchinon	gibt 2,3-Phenanthro-1,4-Dihydropiazin  S.-P. 97—99°. Liefert beim Kochen mit Säuren und bei der Oxydation 2,3-Phenanthropiazin.  Nadeln. S.-P. 180°. Löslich in conc. HCl und gibt ein Chlorhydrat, das sich in Base und HCl durch Zusatz von H_2O spaltet.	gibt Bz.-Tetrahydro-n-Dihydro-α-β-Phenanthro-Chinoxalin  Nadeln. S.-P. 145,5° gibt durch Kochen mit Säuren und bei der Oxydation Bz.-Tetrahydro-α-β-Phenanthro-Chinoxalin  Nadeln. S.-P. 204°. Unlöslich in HCl, löslich in H_2SO_4.	gibt α-β-Phenanthro-Chinoxalin  Nädelchen S.-P. 217°. Gibt mit Mineralsäuren Salze, die durch Wasser zerlegt werden.

	$C_2H_4(NH_2)_2$ Aethylendiamin	$C_6H_{10}(NH_2)_2$ Hexahydroorthophenylendiamin	$C_6H_4(NH_2)_2$ o-Phenylendiamin
Benzoin	Gibt unter Abspaltuug von $2H_2O$ und 2H die obere Benzilverbindung 2,3-Diphenyl-5,6-Dihydropiazin.	Gibt unter Abspaltung von $2H_2O$ und H_2 die obere Benzil-Verbindung Bz.-Hexahydro-α-β-Diphenyl-chinoxalin	Benzoin gibt unter Abspaltung von $2H_2O$ und 2H die obere Benzilverbindung α-β-Diphenylchinoxalin. Gibt auch unter Abspaltung von $2H_2O$ n-β-Dihydro-α-β-Diphenyl-Chinoxalin  S.-P. 148—149°.

Die isomeren Hexahydrophenylendiamine.

	Ortho (von Bull)	Meta (von Merling)	Para (von Baeyer und Noyes)
Basis	Farblose Flüssigkeit, riecht ammoniakähnlich. Zieht CO_2 aus der Luft an. Mischt sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung, wird fest bei —5 bis —20°. Sd.-P. 183 bis 185° bei 720 mm. Destillirbar mit H_2O Dampf.	Farblose Flüssigkeit, hat den Geruch des Aethylendiamins, zieht CO_2 aus der Luft an. Mischt sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung. Sd.-P. 193° bei 752 mm. Destillirbar mit H_2O Dampf.	Hat schwach ammoniakähnlichen Geruch. Destillirbar mit Wasserdampf, nicht weiter untersucht.
Salzsaures Salz	$C_6H_{10}(NH_2HCl)_2$ Feinkörnige Krystalle. S.-P. über 270°.	Nicht analysirt, lange Nadeln, S.-P. ?	Nicht analysirt. Form. ?
Platindoppelsalz	$C_6H_{10}(NH_2HCl)_2PtCl_4$ Strahlenförmige, orangefarbige Nadeln, die bei 270° sich zu zersetzen beginnen.	$C_6H_{10}(NH_2HCl)_2PtCl_4 . 2H_2O$. Prachtvoll glänzende orangegelbe Krystalle, die bei 255° unter rapider Gasentwickelung und Schwärzung schmelzen.	$C_6H_{10}(NH_2HCl)_2PtCl_4$ Gelbe Blättchen, zersetzen sich, ohne zu schmelzen bei ?
Golddoppelsalz	Nicht beständig und nicht analysirbar. Gelbe Blättchen.	$C_6H_{10}(NH_2,HCl,AuCl_3)_2 + 2H_2O$ schöne goldgelbe Prismen und Nadeln. S.-P. ?	?

	Ortho (von Bull)	Meta (von Merling)	Para (von Bayer und Noyes)
Diacetyl-Derivat	$C_6H_{10}(NHCOCH_3)_2$ weisse Nadeln, schmelzen bei 260—261° unter theilweiser Sublimation	➢ Ditto. Krystallisirt in Nadeln. S.-P. 256°.	➢ Ditto. Krystallisirt in Nadeln. S.-P. 310, aber verflüchtigt sich schon bei niedriger Temperatur.
Einwirkung von HNO_2	Gibt kein beständiges Nitrit. Nicht vollständig untersucht.	Gibt Dihydrobezol.	Gibt beständiges Nitrit.

Anhang.

Einwirkung der Natriumbisulfitverbindung des Glyoxals[1]) auf Hexahydroorthophenylendiamin.

Dieser Versuch wurde in der Absicht, das einfachste in Benzolkern hexahydrirte Chinoxalin darzustellen, unternommen. Wenn 1,0 g Diamin und 0,5 g der Natriumbisulfitverbindung des Glyoxals in wässriger Lösung bei 95—100° erwärmt werden, so wird die Flüssigkeit zuerst orangefarben und nach etwa 10 Minuten roth. Man kühlt dann ab und setzt einen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, wobei sich 0,25 g einer krystallinischen gelben Substanz ausscheiden, die abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird. Die Verbindung wird an der Luft bald roth, langsamer im Exsiccator. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, löslich in Essigäther, Ligroin und Aceton und ist nicht ohne Farbenveränderung in kochendem Wasser löslich. Wegen allzu grosser Zersetzlichkeit ist es mir nicht gelungen, die Verbindung aus irgend einem Lösungsmittel umzukrystallisiren. Die zur Analyse benützte Substanz wurde daher nur in verdünnter Salzsäure gelöst und aus der rothen Lösung mit Ammoniak wieder ausgefüllt, abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und schnell im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse zeigte an, dass die Substanz sauerstoffhaltig ist und wahrscheinlich nach der empirischen Formel $C_{14}H_{23}N_3O$, vielleicht auch nach der Formel $C_{14}H_{25}N_3O$ zusammengesetzt ist.

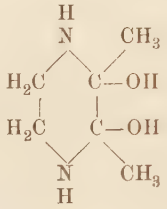
0,1055 g Substanz gaben 0,2591 g CO_2 und 0,0890 g H_2O.

0,0929 g Substanz gaben 14,6 ccm N bei 15° und 718 mm.

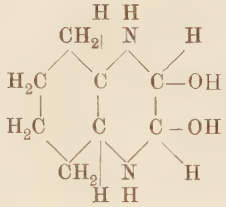
Ber. für $C_{14}H_{25}N_3O$	für $C_{14}H_{23}N_3O$	Gef.
C 66,93 %	67,47 %	66,98 %
H 9,96	9,23	9,37
N 16,73	16,86	17,37

1) Die Natriumbisulfitverbindung des Glyoxals wurde nach der Vorschrift von Hinsberg, Ber. 24, 3263, aus dioxyweinsaurem Natrium dargestellt, auch aus Paraldehyd und Salpetersäure. Erdmann's Org.-Präparate S. 177.

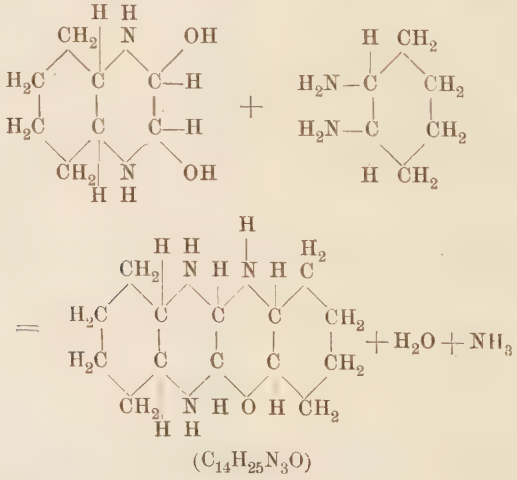
Theoretisch kann man die Entstehung zweier, die angenommenen Formeln besetzende Verbindungen erklären. Nach Stöhr[1]) vereinigen sich Diacetyl und Aethylendiamin unter 0° in alkoholischer Lösung zu einem Additionsprodukt



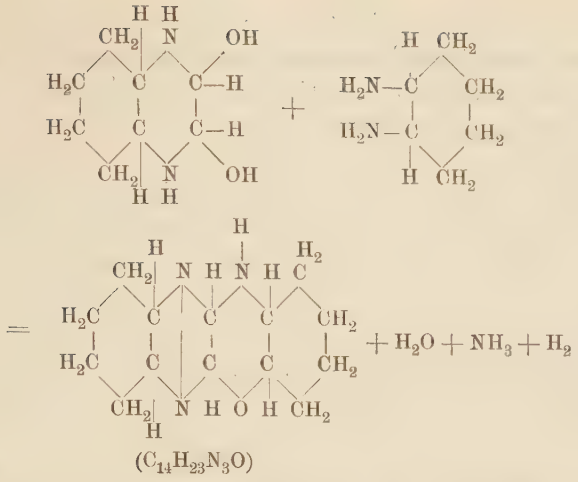
und man kann annehmen, dass zuerst ein Additionsprodukt von analoger Constitution nämlich



bei der Einwirkung von Hexahydroorthophenylendiamin auf Glyoxal entsteht, und dass diese Substanz unter den eingehaltenen Reactionsbedingungen mit noch einem Molekül des Diamins unter Bildung von einer der unten formulirten Verbindungen reagirt. In diesem Processe konnten entweder Wasser und Ammoniak oder Wasserstoff, Ammoniak und Wasser im Sinne der folgenden Gleichungen austreten.



1) Chem. Zeitung 1896 Seite 844.



$(C_{14}H_{23}N_3O)$

Einwirkung von freiem Glyoxal auf Hexahydroorthophenylendiamin.

Da möglicher Weise das Natriumbisulfit auf die Entstehung des hydrirten Chinoxalins von störendem Einfluss hätte sein können, liess ich freies Glyoxal [1]) auf Hexahydroorthophenylendiamin einwirken. Man löst 0,7 g Hexahydroorthophenylendiamin und 0,5 g Glyoxal in Wasser auf, mischt die Flüssigkeiten und lässt sie bei Zimmertemperatur drei bis vier Stunden stehen, dabei fällt allmählich eine blassgelbe, amorphe Substanz aus, die auf Thon getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt nur 0,2. Diese Verbindung ist in Alkohol, Aceton, Chloroform und Aether leicht löslich, löslich in Benzol und Essigäther, unlöslich in Ligroin, Aether und Wasser. Das Rohprodukt wird bei 160—165° braun und verkohlt bei 206° unter Aufschäumen. Zur Reinigung wurde die Substanz in Aceton aufgelöst und daraus, allerdings unter grossen Verlusten in blassgelbem Zustand mit Ligroin wieder ausgefällt. Sie zersetzt sich nun erst zwischen 180—210° unter Aufschäumen. Die Substanz löst sich in verdünnter Salzsäure fast ohne Farbenveränderung auf, lässt sich hierauf aber nicht mit Alkalien ausfällen. Wenn man sie in concentrirter Schwefelsäure auflöst und dann mit Wasser verdünnt, alkalisch macht und zuletzt mit festem Aetzkali versetzt, so kann man zuerst den Geruch nach Acetamid und dann den nach Ammoniak bemerken. Aether extrahirt nun Hexahydroorthophenylendiamin aus der alkalischen Flüssigkeit. Die mit der Substanz ausgeführten Analysen gaben unbefriedigende Resultate,

1) Dargestellt nach der Vorschrift von Forcaud, Beil. I, 965 u. Bl. 41, 242.

was nicht zu verwundern ist, da die Substanz amorph ist und keine genügenden Kriterien für ihre Reinheit bot. Leider stand mir die Verbindung nur in so geringer Menge zur Verfügung, dass auf eine Reinigung durch systematisches fractionirtes Ausfällen mit Ligroin aus der Acetonlösung verzichtet werden musste.

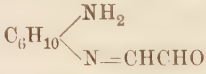
1. { 0,1515 g Substanz gaben 0,3343 g CO_2 und 0,1201 g H_2O.
   { 0,0558 g Substanz gaben 8,15 ccm N bei 21° und 721 mm.
2. 0,0544 g Substanz gaben 0,1292 g CO_2 und 0,0471 H_2O.

No. 1 wurde mit Wasser gewaschen, auf Thon gebracht und dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

No. 2 wurde in Aceton gelöst, daraus mit Ligroin ausgefüllt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Ber. für $C_6H_{10}\langle^{N=CH}_{N=CH}$	Ber. für $C_6H_{10}\langle^{NH_2}_{N=CHCHO}$	Gefunden 1.	2.
C 70,59 %	62,34 %	60,18 %	64,77 %
H 8,82	9,09	8,81	9,62
N 20,59	18,18	15,76	—

Die Analysen lassen immerhin vermuthen, dass die vorliegende Verbindung ein unreines Condensationsprodukt von folgender Constitution



darstellt, eine Ansicht, die dadurch unterstützt wird, dass es leicht gelingt, aus der Verbindung Glyoxal wieder abzuspalten. Wird dieselbe in alkoholischer Lösung mit einer Auflösung von Phenylhydrazin in Eisessig gekocht, dann mit etwas Wasser versetzt und abermals erwärmt, bis die zuvor getrübte Flüssigkeit wieder klar geworden ist, so scheiden sich beim Erkälten gelbe glänzende Krystalle aus, die alle Eigenschaften des Glyoxalosazons zeigen, jedoch in Folge einer geringen Verunreinigung um einige Grade zu tief schmelzen. Die Substanz war nicht β-Acetphenylhydrazin, das beim Kochen von Eisessig und Phenylhydrazin so leicht entsteht, da diese Verbindung bei 128°, das Osazon bei 177° semilzt.

Um zu prüfen, ob auch bei der Bildung der eigentlichen Chinoxaline saurestoffhaltige Zwischenprodukte auftreten, die unter Verlust von H_2O in Chinoxaline übergehen könnten, wurde die Einwirkung von freiem Glyoxal auf Orthophenylendiamin und 1-, 3-, 4-Toluendiamin studirt. 0,5 g Orthophenylendiamin werden in etwa 200 ccm Wasser gelöst und die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt. Zu derselben

gibt man eine wässrige Lösung von 0,4 g Glyoxal, schüttelt durch, nimmt die Flüssigkeit aus dem Eiswasser heraus und lässt sie bei Zimmertemperatur stehen. Die Flüssigkeit wird nun trübe und eine amorphe gelbe Substanz scheidet sich in Flocken aus, während gleichzeitig der Geruch nach Chinoxalin auftritt. Die amorphe Substanz ist sehr unbeständig und geht leicht in Chinoxalin über. Aus dem Filtrat kann man Chinoxalin nach dem Sättigen mit Aetzkali durch Extraction mit Aether isoliren. Unter denselben Bedingungen gibt das 1-, 3-, 4-Toluendiamin, freilich auch in schlechter Ausbeute, eine gelbe, beständige Substanz, indem sich ebenfalls gleichzeitig der Geruch nach einer Chinoxalinbase bemerkbar macht. Die amorphe Substanz aus Toluendiamin ist löslich in Aceton und lässt sich daraus mit Wasser wieder ausfällen. Kocht man dieselbe mit Eisessig, verdünnt hernach mit Wasser und sättigt nun die Flüssigkeit mit Aetzkali, so tritt der Geruch nach einer Chinoxalinbase auf. Im Gegensatz zu der analog dargestellten Hexahydroorthophenylendiamin-Verbindung ist diese amorphe Substanz in verdünnten Säuren unlöslich. Starke Salzsäure löst dieselbe jedoch schon in der Kälte, offenbar unter Zersetzung, auf; denn Soda fällt hernach nur wenig dunkel gefärbte Substanz aus, welche beim Kochen verschwindet und es tritt wiederum der Geruch nach einer Chinoxalinbase auf. Die amorphen Substanzen aus 1-, 3-, 4-Toluendiamin und o-Phenylendiamin lassen sich nicht umkrystallisiren und nur die Erstere wurde analysirt. Sie wurde mit Wasser gewaschen, auf Thon gebracht und im Exsiccator über Schwefelsäure schnell getrocknet. Die Analyse des Rohproduktes liess nur so viel erkennen, dass die Substanz wahrscheinlich säurestoffhaltig oder sehr unrein ist.

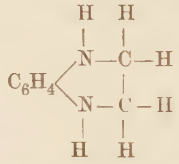
0,1790 g Substanz gaben 0,4402 g CO_2 und 0,0922 g H_2O.

	Gef.
C	67,06 %
H	5,72

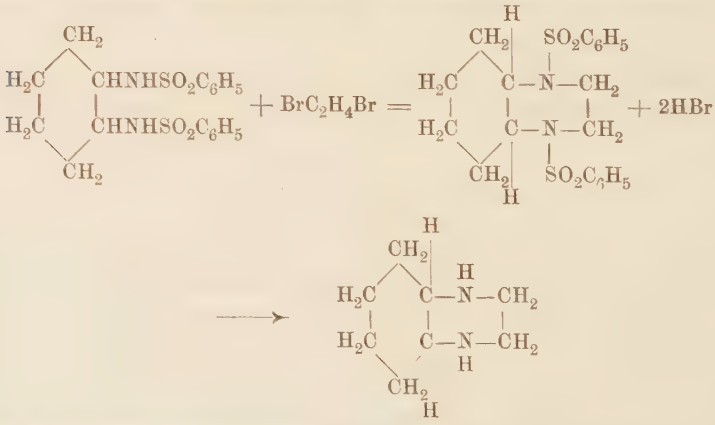
Es erschien nach diesen Erfahrungen interessant, zu untersuchen, wie sich das Aethylendiamin zu Glyoxal verhält. Versuche, welche meines Wissens von anderer Seite noch nicht ausgeführt worden sind. Wenn man hierbei mit der Natriumbisulfitverbindung des Glyoxals unter denselben Versuchsbedingungen arbeitet, wie Hinsberg bei den Chinoxalinen, so bleibt sowohl bei Anwendung der theorethisch erforderlichen Menge Glyoxalsalz als bei Verwendung eines Ueberschusses desselben das Diamin unverändert, denn wenn man die Flüssigkeit hernach mit Aetzkali sättigt, so geht bei der Destillation mit Wasserdämpfen Aethylendiamin unverändert über.

Dasselbe wurde in Form des Pikrats vom S.-P. 234—236° identificirt. Wenn man einen Ueberschuss von freiem Glyoxal und Aethylendiamin in wässriger Lösung bei 0° zusammenbringt, wird die Flüssigkeit etwas gelb und man bemerkt anfangs eine schwache Gasentwicklung, die beim Erwärmen zunimmt, wobei die Flüssigkeit dunkler wird; es bildet sich jedoch kein festes Reactionsprodukt, und die Lösung riecht nach wie vor stark nach dem Diamin. Auf Zusatz von sehr viel Aetzkali fällt aus der Flüssigkeit eine geringe Menge eines festen Niederschlags aus, derselbe erwies sich nach dem Trocknen jedoch grösstentheils als anorganischer Natur.

Schliesslich sei noch eines Versuchs Erwähnung gethan, der angestellt wurde, um das sowohl im Benzol als in Stickstoffkern vollständig hydrirte Chinoxalin darzustellen. Zu dem Zweck liess ich in ähnlicher Weise wie Hinsberg aus Aethylenbromid und der Dibenzolsulfonverbindung des o-Phenylendiamins das Tetrahydrochinoxalin



dargestellt hat,[1]) Aethylenbromid auf die Dibenzolsulfonverbindung des Hexahydroorthophenylendiamin einwirken, in der Hoffnung, dass sich im Sinne folgenden Schemas eine Reaction vollziehen würde:



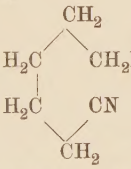
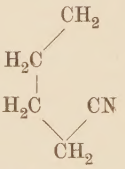
Als die Dibenzolsulfonverbindung des Hexahydrodiamins, Natrium Methylat und Aethylenbromid in molecularer Menge im Einschmelzrohr auf 160—180° sechs Stunden erhitzt wurden, erwies sich die Di-

1) Ann. 287, 220.

sulfonverbindung vollständig unverändert, es wurde daher dieser Versuch als aussichtslos aufgegeben und noch probirt, das dekahydrirte Chinoxalin direct durch Einwirkung von Aethylenbromid auf freies Hexahydrodiamin zu erhalten. Wenn man dasselbe und Aethylenbromid in Toluollösung kocht, scheiden sich weisse Krystalle aus, deren Menge um so grösser wird, je mehr Aethylenbromid zur Anwendung gelangte. Diese Krystalle, die in Wasser sowohl als in heissem absolutem Alkohol löslich sind, sind nichts anderes als das Monobromhydrat des Hexahydroorthophenylendiamins (siehe Seite 67). Zum Filtrat dieses Salzes wurde Aether gegeben, der noch geringe Mengen der gleichen Verbindung ausscheidet und die zuvor filtrirte Flüssigkeit hernach auf dem Wasserbad eingedunstet. Dabei hinterbleibt in sehr geringer Menge ein starkverschmierter Rückstand, der nicht ganz in Wasser, aber vollständig in Säure löslich ist. Da diese Lösung mit Pikrinsäure, Platinchlorid und Goldchlorid nur schmutzige, unlösliche Salze gab, die sich nicht umkrystallisiren liessen, aber dabei verschmierten, musste darauf verzichtet werden, hier weiter nach dem Dekahydrochinoxalin zu suchen.

Druckfehler.

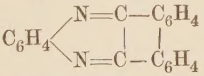
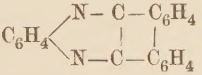
S. 9, Z. 2 v. u. lies o-Thioharnstoff-Hexahydrobenzoësäureester statt o-Thioharnstoff-Ibenahydrobenzoësäureester.

S. 12, Z. 8 v. o. lies  statt 

S. 12, Z. 10 v. o. lies Oenanthylsäureamid statt Aenanthylsäureamid.

S. 15, Z. 13 v. o. lies KOBr statt KoBr.

S. 27, Z. 4 v. o. lies ganz statt ganzen.

S. 35, Z. 9 v. u. lies  statt 

S. 47, Z. 13 v. u. lies und statt in.